

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 1 1 5 8 8 6

(43) 【公開日】 平成 8 年 (1996) 5 月 7 日

(54) 【発明の名称】 処理装置及びドライクリーニング方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01L 21/205

21/3065

21/304 341 V

【FI】

H01L 21/302 N

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 14

【出願形態】 FD

【全頁数】 17

(21) 【出願番号】 特願平 7 - 2 3 4 9 0

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1995) 1 月 17 日

(31) 【優先権主張番号】 特願平 6 - 2 2 5 4 9 4

(32) 【優先日】 平 6 (1994) 8 月 25 日

(33) 【優先権主張国】 日本 (JP)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 5 丁目 3 番 6 号

【氏名】 波多野 達夫

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 115886

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) 5 7 day

(54) [Title of Invention] PROCESSOR AND DRY CLEANING METHOD

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H01L 21/205

21/3065

21/304 341 V

[FI]

H01L 21/302 N

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 14

[Form of Application] Floppy disk

[Number of Pages in Document] 17

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 23490

(22) [Application Date] 1995 (1995) January 17 day

(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 225494

(32) [Priority Date] 1994 (1994) August 25 day

(33) [Priority Country] Japan (JP)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000219967

[Name] TOKYO ELECTRON LTD. (DB 69-058-7480)

[Address] Tokyo Minato-ku Akasaka 5-Chome 3-6

(72) [Inventor]

[Name] Hatano Tatsuo

[Address] Inside of Yamanashi Prefecture Nirasaki City Fjii-ma

1 テル・エンジニアリング株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 村上 誠志

【住所又は居所】 山梨県韮崎市藤井町北下条 2 3 8 1 番地の  
1 テル・エンジニアリング株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 多田 國弘

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 5 丁目 3 番 6 号 東京エ  
レクトロン株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 Ti や TiN に最適なドライクリーニング法を提  
案する。

【構成】 本発明によれば、Ti や TiN のような金属物質  
又はその化合物に対するクリーニングガスとして、少なくと  
も三塩化窒素を含むガスを用いるので、クリーニング時には  
、反応生成物として塩化物が生成する。かかる塩化物は、Ti  
i や TiN をフッ素系のクリーニングガスにより処理した場  
合の反応生成物であるフッ化物よりも蒸気圧が高く、容易に  
気相化するので、処理室内に堆積することなく除去可能であ  
る。また、クリーニングガスとして、フッ素系のガスを使用  
した場合には、後処理として、IPA を添加することにより  
、蒸気圧の低いフッ化物を蒸気圧の高いアルコキシドへ転換  
することにより、容易に気相化させ、処理室外に排気するこ

ita Gejo 238 1-1 テ jp11 \* engineering KK

(72) [Inventor]

[Name] Murakami Seishi

[Address] Inside of Yamanashi Prefecture Nirasaki City Fjii-ma  
ita Gejo 238 1-1 テ jp11 \* engineering KK

(72) [Inventor]

[Name] Tada Kunihiro

[Address] Inside of Tokyo Minato-ku Akasaka 5-Chome 3-6  
o Electron Ltd. (DB 69-058-7480)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

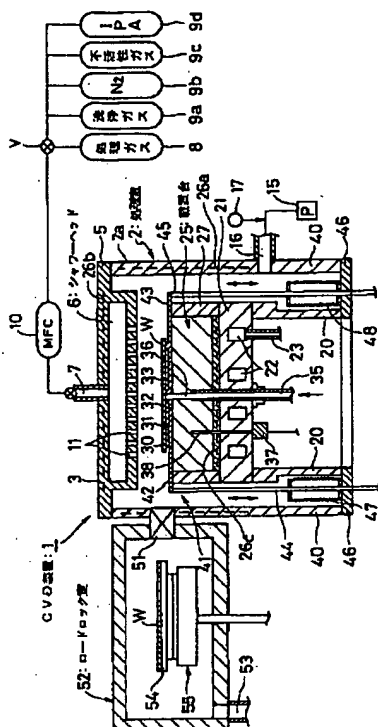
[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] Optimum dry cleaning method is proposed to Ti ar  
N.

[Constitution] Because gas which at least includes three chloric  
itrogen according to the this invention, metallic substance like T  
and TiN or as cleaning gas for the compound, is used, chloride fi  
at time of cleaning as reaction product. This chloride, vapor  
pressure to be high in comparison with fluoride which is a reacti  
product when it treated Ti and TiN with cleaning gas of the fluo  
type, because vaporization it does easily, it is a removable  
without accumulating inside treatment chamber. In addition, wl  
gas of fluorine type is used as cleaning gas, the vaporization de  
easily fluoride where vapor pressure is low by adding the IPA  
post-treatment, by converting to alkoxide where vapor pressure

とが可能である。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理室内に収容された被処理体に対して金属又はその化合物を成膜させる処理装置において、少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段を設けたことを特徴とする、処理装置。

【請求項2】 処理室内に収容された被処理体に対して金属又はその化合物を成膜させる処理装置において、少なくともフッ化物を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段と、少なくともアルコール類を含むガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段とを設けたことを特徴とする、処理装置。

【請求項3】 前記フッ化物は、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) であることを特徴とする、請求項2に記載の処理装置。

【請求項4】 前記金属又はその化合物は、チタン (Ti) 又はチタンナイトライド ( $\text{TiN}$ ) であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の処理装置。

【請求項5】 前記アルコール類は、イソプロピルアルコールであることを特徴とする、請求項2～4のいずれかに記載

ishigh, exhaust it is possible outside treatment chamber to do.

#### [Claim(s)]

[Claim 1] It designates that gas inlet means in order to introduce cleaning gas which at least includes three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) in treatment apparatus which metal or its compound film formation is done vis-a-vis body being treated which is accommodated inside treatment chamber, into the aforementioned treatment chamber is provided as feature, treatment apparatus.

[Claim 2] Gas inlet means in order to introduce cleaning gas which at least includes the fluoride in treatment apparatus which metal or compound film formation is done vis-a-vis the body being treated which is accommodated inside treatment chamber, into the aforementioned treatment chamber. At least, it designates that gas inlet means in order to introduce gas which includes alcohols into the aforementioned treatment chamber is provided as a feature, treatment apparatus.

[Claim 3] Treatment apparatus where aforementioned fluoride designates that they are three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or a nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ) as feature, states in the Claim 2.

[Claim 4] Processor where aforementioned metal or its compound designates that it is a titanium (Ti) or a titanium nitride ( $\text{TiN}$ ) as feature, states in Claim 1 or 2.

[Claim 5] Treatment apparatus where aforementioned alcohols designates that it is a isopropyl alcohols as feature, states in any of (

の処理装置。

【請求項 6】 前記クリーニングガスは、さらに窒素 ( $N_2$ ) を含むことを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の処理装置。

【請求項 7】 前記クリーニングガスは、不活性ガスを含むことを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の処理装置。

【請求項 8】 処理室内に収容された被処理体に対して金属又はその化合物を成膜させる処理装置のドライクリーニング方法であって、少なくとも三塩化窒素 ( $NCI_3$ ) を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入することを特徴とする、ドライクリーニング方法。

【請求項 9】 処理室内に収容された被処理体に対して金属又はその化合物を成膜させる処理装置のドライクリーニング方法であって、少なくともフッ化物を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入し所定のクリーニングを行った後に、少なくともアルコール類を含むガスを前記処理室内に導入することを特徴とする、ドライクリーニング方法。

【請求項 10】 前記フッ化物は、三フッ化塩素 ( $ClF_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $NF_3$ ) であることを特徴とする、請求項 9 に記載の処理装置。

【請求項 11】 前記金属又はその化合物は、チタン (Ti) 又はチタンナイトライド (TiN) であることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の処理装置。

【請求項 12】 前記アルコール類は、イソプロピルアルコールであることを特徴とする、請求項 9～11 のいずれかに記載の処理装置。

【請求項 13】 前記クリーニングガスは、さらに窒素 ( $N_2$ ) を含むことを特徴とする、請求項 8～12 のいずれかに記載の処理装置。

【請求項 14】 前記クリーニングガスは、不活性ガスを含むことを特徴とする、請求項 8～13 のいずれかに記載の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は処理装置及びそのドライクリーニング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、半導体ウェハの製造工程において

2 to 4.

[Claim 6] Treatment apparatus where aforementioned cleaning furthermore designates that the nitrogen ( $N_2$ ) is included as feature states in any of Claims 1 through 5.

[Claim 7] Treatment apparatus where aforementioned cleaning designates that inert gas is included as feature, states in any of Claims 1 to 6.

[Claim 8] Being a dry cleaning method of treatment apparatus metal or its compound film formation is done vis-a-vis the body being treated which is accommodated inside treatment chamber, designates that it introduces cleaning gas which at least includes three chloride nitrogen ( $NCI_3$ ) into the aforementioned treatment chamber as feature, dry cleaning method.

[Claim 9] Being a dry cleaning method of treatment apparatus metal or its compound film formation is done vis-a-vis the body being treated which is accommodated inside treatment chamber, introduces the cleaning gas which at least includes fluoride into aforementioned treatment chamber and after doing specified cleaning it designates that gas which at least includes alcohols is introduced into aforementioned treatment chamber as feature, dry cleaning method.

[Claim 10] Treatment apparatus where aforementioned fluorine designates that they are three fluoride salt element ( $ClF_3$ ) or a nitrogen trifluoride ( $NF_3$ ) as feature, states in the Claim 9.

[Claim 11] Processor where aforementioned metal or its compound designates that it is a titanium (Ti) or a titanium nitride (TiN) as feature, states in Claim 8 or 9.

[Claim 12] Treatment apparatus where aforementioned alcohol designates that it is a isopropyl alcohol as feature, states in any of Claims 9 to 11.

[Claim 13] Treatment apparatus where aforementioned cleaning furthermore designates that the nitrogen ( $N_2$ ) is included as feature states in any of Claims 8 to 12.

[Claim 14] Treatment apparatus where aforementioned cleaning designates that inert gas is included as feature, states in any of Claims 8 to 13.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards process and its dry cleaning method.

[0002]

[Prior Art] From until recently, titanium and titanium nitride or

、半導体ウェハなどの被処理体に対して、減圧CVD装置などの処理装置を用いて、チタンやチタンナイトライドなどの金属又はその化合物が成膜処理され、例えば半導体素子の配線材料として使用されている。かかる金属又はその化合物の成膜工程では、所定の減圧雰囲気調整された処理室内の載置台上に被処理体を載置して、その載置台に内蔵された加熱源により被処理体を所定の温度にまで加熱するとともに、処理ガス導入口より上記金属又はその化合物を含む処理ガスを導入することにより、成膜処理が行われる。

【0003】ところで、上記のような成膜処理を実施すると、被処理体のみならず処理容器の内壁やその他の治具類にも金属又はその化合物の膜が被着する。この処理容器などに被着した膜は、やがて膜剥がれなどによるパーティクル発生の原因となり、飛散して被処理体に付着して、被処理体の歩留まりを低下させるおそれがある。そのため、ある頻度で処理室内に対して、HF溶液などのクリーニング溶液によるウェット洗浄、あるいは $\text{NF}_3$ ガスや $\text{ClF}_3$ ガスなどのクリーニングガスによるドライ洗浄を施していた。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】特に、チタンやチタンナイトライドのような金属又はその化合物に対しては、従来より、 $\text{NF}_3$ ガスや $\text{Cl}_2$ ガスによるプラズマクリーニングが行われていた。かかるプラズマクリーニングでは、活性種の存在するプラズマの周辺では良好なクリーニング効果が得られるが、その他の部分においては十分なクリーニング効果を得られないという問題点があった。特に、枚葉式の成膜装置であれば、処理室の容積が小さいため、プラズマクリーニングを実施することが可能であるが、バッチ式の成膜装置の場合には、反応容器の容積が大きくなるため必要な個所全てに対して均一にプラズマクリーニングを施すことは困難であった。

【0005】またプラズマレスのドライクリーニング方法としては、 $\text{ClF}_3$ ガスを使用する方法が知られている。しかし、クリーニングを施す必要のある場所全てを昇温するため、成膜用の加熱手段とは別個に、クリーニング用の加熱手段を設けねばならず、装置構成が複雑となる上、部材によっては昇温により損傷を被るおそれがあり問題となっていた。

【0006】またチタンやチタンナイトライドをフッ素化合物、例えば $\text{NF}_3$ や $\text{ClF}_3$ などのクリーニングガスでクリーニングした場合には、例えば、反応式 $(6\text{Ti} + \text{N} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2)$ により生成するチタンのフッ化物( $\text{TiF}_4$ )の蒸気圧が低いため、処理室内に残留して、汚染の原因となるため、その対策が問題となっていた。

metal or its compound film-forming process to be done in the production step of semiconductor wafer, vis-a-vis semiconductor wafer or other body being treated, making use of vacuum CVD equipment or other treatment apparatus, it is used as metallization material of for example semiconductor element. With film forming step of this metal or its compound, mounting body being treated platform inside the treatment chamber which was adjusted specific vacuum atmosphere, as it heats body being treated to the specific temperature with heat source which is built in to platform, film forming process is done by introducing processed gas which includes above-mentioned metal or its compound from the process gas inlet.

【0003】 When by way, as description above film-forming process is executed, body being treated furthermore film of metal or its compound applies to also inside wall and the other fixture of treatment vessel. Becoming cause of particle generation eventually due to film release etc, the scatter doing film which is applied to this treatment vessel etc and, depositing in body being treated, yield of body being treated there is a possibility of decreasing. Because of that, dry cleaning due to wet washing or  $\text{NF}_3$  gas and the  $\text{ClF}_3$  gas or other cleaning gas due to HF solution or other cleaning solution vis-a-vis inside treatment chamber, was administered with a certain frequency.

#### 【0004】

【Problems to be Solved by the Invention】 Especially, from until now vis-a-vis metal or its compound like titanium and the titanium nitride, plasma cleaning due to  $\text{NF}_3$  gas and  $\text{Cl}_2$  gas was done. With this plasma cleaning, with periphery of plasma where active species exist satisfactory cleaning effect is acquired, but, there is a problem that is not acquired sufficient cleaning effect regarding a portion. Especially, if it is a film formation equipment of sheet type, because volume of the treatment chamber is small, it is possible to execute plasma cleaning, but in case of the film formation equipment of batch type, because volume of reactor becomes large, it was difficult to administer plasma cleaning to uniform, vis-a-vis the necessary site all.

【0005】 In addition method which uses  $\text{ClF}_3$  gas as dry cleaning method of plasmaless, is known. But, because it is necessary to raise temperature to do site all where it is necessary to administer cleaning, separately with heating means for the film formation, heating means for cleaning must be provided, in addition to that equipment configuration becomes complicated, depending upon member there was a possibility of receiving damage and a temperature rise had become problem.

【0006】 In addition when titanium and titanium nitride cleaning is done with the fluorine compound, for example  $\text{NF}_3$  and  $\text{ClF}_3$  or other cleaning gas, because vapor pressure of fluoride ( $\text{TiF}_4$ ) of the titanium which is formed with for example reaction scheme  $8\text{NF}_3 + 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$  is low, remaining inside the treatment chamber, because it becomes cause of pollution, countermeasure becomes the problem.

【0007】本発明は、上記のようなチタンやチタンナイトライドなどの金属又はその化合物に対する従来のドライクリーニング技術の有する問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、常温にて処理が可能であり、装置に対するダメージを極力小さく抑えることが可能であり、さらに汚染の原因となるフッ化物が生成しないドライクリーニングを施すことができる処理装置及びそのドライクリーニング方法を提供することである。

【0008】本発明のさらに別な目的は、チタンやチタンナイトライドをフッ素系のガス、例えば $\text{NF}_3$ や $\text{ClF}_3$ などのクリーニングガスでクリーニングした場合であっても、その反応生成物であるフッ化物を常温で容易に除去することが可能な処理装置及びそのドライクリーニング方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の第1の観点によれば、処理室内に收容された被処理体に対して金属又はその化合物、例えばチタン(Ti)又はチタンナイトライド(TiN)を成膜させる処理装置に、少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )を含むクリーニングガス、あるいは少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び窒素( $\text{N}_2$ )を含むクリーニングガス、あるいは少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び不活性ガスを含むクリーニングガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段を設けている。

【0010】さらに本発明の第2の観点によれば、処理室内に收容された被処理体に対して金属又はその化合物、例えばチタン(Ti)又はチタンナイトライド(TiN)を成膜させる処理装置のドライクリーニング方法は、少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )を含むクリーニングガス、あるいは少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び窒素( $\text{N}_2$ )を含むクリーニングガス、あるいは少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び不活性ガスを含むクリーニングガスを前記処理室内に導入することとしている。

【0011】さらに本発明の第3の観点によれば、処理室内に收容された被処理体に対して金属又はその化合物、例えばチタン(Ti)又はチタンナイトライド(TiN)を成膜させる処理装置に、少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素( $\text{ClF}_3$ )や三フッ化窒素( $\text{NF}_3$ )を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段を設けるとともに、さらに前記処理室内にアルコール類、例えばイソプロピルアルコール(IPA)を導入するためのガス導入手段を設けている。

【0012】さらに本発明の第4の観点によれば、処理室内に收容された被処理体に対して金属又はその化合物、例えばチタン(Ti)又はチタンナイトライド(TiN)を成膜さ

[0007] As for this invention, As description above considering the problem which conventional dry cleaning technology for the titanium and titanium nitride or other metal or its compound has, being something which you can do to be, As for purpose, treatment is possible with ambient temperature, to the utmost the damage for equipment it is possible, small to hold down, furthermore is to of treatment apparatus and its dry cleaning method which can administer the dry cleaning which fluoride which becomes cause pollution does not form.

[0008] Furthermore another object of this invention, when titanium and titanium nitride the gas of fluorine type, cleaning it does with for example  $\text{NF}_3$  and the  $\text{ClF}_3$  or other cleaning gas, fluoride which reaction product is to offer treatment apparatus and its dry cleaning method whose it is possible to remove easily with ambient temperature.

[0009]

[Means to Solve the Problems] To solve above-mentioned problem in order, In first viewpoint of this invention we depend, cleaning which at least includes three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) in treatment apparatus which the metal or its compound, for example titanium or titanium nitride (TiN) film formation is done, or at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ), or gas inlet means in order at least to introduce the chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes inert gas into aforementioned treatment chamber is provided vis-a-vis body being treated which is accommodated inside treatment chamber.

[0010] Furthermore in second viewpoint of this invention we depend, film formation is done dry cleaning method of treatment apparatus which, cleaning gas which at least includes three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ), or at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ), or metal or its compound, for example titanium (Ti) or titanium nitride (TiN) at least we introduce three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes inert gas into aforementioned treatment chamber vis-a-vis body being treated which is accommodated inside treatment chamber.

[0011] Furthermore in viewpoint of 3rd of this invention we depend, As in treatment apparatus which metal or its compound, for example titanium (Ti) or titanium nitride (TiN) film formation is done, a fluoride and for example three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) and the gas inlet means in order to introduce cleaning gas which includes nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ) into the aforementioned treatment chamber is provided vis-a-vis body being treated which is accommodated inside treatment chamber, furthermore gas inlet means in order to introduce alcohols and for example isopropyl alcohol (IPA) into aforementioned treatment chamber is provided.

[0012] Furthermore in viewpoint of 4th of this invention we depend, film formation is done dry cleaning method of treatment apparatus which, at least fluoride and the for example three fluoride salt

せる処理装置のドライクリーニング方法は、少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) や三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入して、所定のドライクリーニング処理を実施した後に、前記処理室内にアルコール類、例えばイソプロピルアルコール (IPA) を導入することとしている。

[0013]

【作用】本発明の第1及び第2の観点によれば、チタンやチタンナイトライドのような金属又はその化合物に対するクリーニングガスとして、少なくとも三塩化窒素を含むクリーニングガスを用いるので、クリーニング時には、例えば反応式 ( $6\text{TiN} + 8\text{NCl}_3 \rightarrow 6\text{TiCl}_4 + 7\text{N}_2$ ) で表される化学反応により、反応生成物として塩化物が生成する。ここで、チタンやチタンナイトライドをフッ素系のクリーニングガスにより処理した場合の反応生成物であるフッ化物、例えば  $\text{TiF}_4$  の沸点が  $284^\circ\text{C}$  である。これに対して、チタンやチタンナイトライドを本願のような塩素系のクリーニングガス、例えば三塩化窒素を含むクリーニングガスにより処理した場合の反応生成物である窒化物、例えば  $\text{TiCl}_4$  の沸点は  $136.4^\circ\text{C}$  である。従って、本発明の実施例により生じた反応生成物は、容易に気相化するので、処理室内に堆積することなく除去可能である。

【0014】なお、三塩化窒素が反応性が強く危険なガスであるが、クリーニングガスに三塩化窒素に加えて窒素ガスを含有させることにより、反応系の平衡を逆に作用させ、反応を抑制することが可能である。さらにクリーニングガスに不活性ガス、例えばヘリウム ( $\text{He}$ )、ネオン ( $\text{Ne}$ )、アルゴン ( $\text{Ar}$ )、クリプトン ( $\text{Kr}$ )、キセノン ( $\text{Xe}$ )、ラドン ( $\text{Ra}$ ) などを含有させることにより希釈し、反応性を調整することが可能である。また、本発明を適用できる金属又はその化合物としては、チタンやチタンナイトライドに限定されず、その塩化物の蒸気圧がそのフッ化物の蒸気圧よりも高い金属又はその化合物に対して適用することが可能である。

【0015】さらに本発明の第3及び第4の観点によれば、チタンやチタンナイトライドのような金属又はその化合物に対するクリーニングガスとして、少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) や三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスを用いるので、クリーニング時には、例えば反応式 ( $6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$ ) で表される化学反応により反応生成物としてフッ化物 ( $\text{TiF}_4$ ) が生成する。このフッ化物、例えば四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、上述のように沸点が  $284^\circ\text{C}$  であるため、そのままでは気相化し難い物質である。しかし、本発明によれば、さらに後処理として、アルコール類、例えばイソプロピルアルコールを前記処理室内に導入することにより、フッ化物を蒸気圧の高いアルコキシドへ転換する。例えば反応式 ( $\text{TiF}_x + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_4 + 4\text{HF}$ ) で表される化学反応により、沸点が  $284^\circ\text{C}$  の四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、沸点が  $58$

element ( $\text{ClF}_3$ ) and introducing cleaning gas which includes nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ) into aforementioned treatment chamber after executing specified dry cleaning treatment, metal or its compound, for example titanium ( $\text{Ti}$ ) or titanium nitride ( $\text{TiN}$ ), introduce the alcohols and for example isopropyl alcohol (IPA) into aforementioned treatment chamber vis-a-vis body being treated which is accommodated inside treatment chamber.

[0013]

[Work or Operations of the Invention] Because cleaning gas which at least includes three chloride nitrogen according to the 1st and 2nd viewpoint of this invention, as cleaning gas for metal or its compound like titanium and titanium nitride, is used, chloride forms at time of cleaning with the chemical reaction which is displayed with for example reaction scheme ( $6\text{TiN} + 8\text{NCl}_3 \rightarrow 6\text{TiCl}_4 + 7\text{N}_2$ ), as reaction product. Here, boiling point of fluoride and for example  $\text{TiF}_4$  which are a reaction product when titanium and titanium nitride were treated with cleaning gas of fluorine type is the  $284^\circ\text{C}$ . Vis-a-vis this, titanium and titanium nitride like this application boiling point of the nitride and for example  $\text{TiCl}_4$  which are a reaction product when it treated cleaning gas of the chlorine type, with cleaning gas which includes for example three chloride nitrogen is the  $136.4^\circ\text{C}$ . Therefore, because it depends on Working Example of this invention and vaporization it does reaction product which it occurs, easily, it is removable without accumulating inside treatment chamber.

[0014] Furthermore, three chloride nitrogen reactivity to be strong hazardous gas, but the equilibrium of reaction system operates conversely in cleaning gas by containing the nitrogen gas in addition to three chloride nitrogen, it is possible to control reaction. Furthermore it is possible to dilute by containing inert gas, for example helium ( $\text{He}$ ), neon ( $\text{Ne}$ ), argon ( $\text{Ar}$ ), krypton ( $\text{Kr}$ ), xenon ( $\text{Xe}$ ) and radon ( $\text{Ra}$ ) etc in the cleaning gas, to adjust reactivity. In addition, it is not limited in titanium and titanium nitride as metal compound which can apply this invention, vapor pressure of salt, it is possible to apply in comparison with vapor pressure of fluoride vis-a-vis high metal or its compound.

[0015] Furthermore because at least fluoride, for example three chloride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ) are used according to the viewpoint of 3rd and 4th of this invention, as cleaning gas for metal or its compound like titanium and titanium nitride, fluoride ( $\text{TiF}_4$ ) forms at time of cleaning with chemical reaction which is displayed with for example reaction scheme ( $6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$ ) as reaction product. This fluoride, for example tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ), above-mentioned way because boiling point is the  $284^\circ\text{C}$  substance which vaporization it is difficult to do that way. But, fluoride is converted to alkoxide where vapor pressure is high by introducing alcohols and for example isopropyl alcohol into aforementioned treatment chamber according to this invention, furthermore as post-treatment, boiling point as for tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ) of  $284^\circ\text{C}$ , boiling point tetra isopropoxy titanium

℃のテトライソプロポキシチタン ( $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ) に変換される。変換後のアルコキシドは蒸気圧が高いので、容易に気相化し、処理室外に排気することが可能である。

[0016] なお、フッ素系ガスをクリーニングガスとして使用する場合であっても、クリーニングガスや、その後処理で使用するアルコール類に、窒素ガスや、不活性ガス、例えばヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe)、ラドン (Ra) などを含有させることにより希釈し、反応性を調整することが可能である。また、本発明を適用できる金属又はその化合物としては、チタンやチタンナイトライドに限定されず、そのフッ素系ガスによりクリーニングした後の反応生成物が、後処理のアルコール類と反応して、蒸気圧がその生成物よりも高いアルコキシドに変換する金属又はその化合物に対して適用することが可能である。

[0017]

【実施例】以下に添付図面を参照しながら、本発明を枚葉式のCVD装置に適用した一実施例について詳細に説明する。

[0018] [第1実施例] 図1は第1実施例にかかる枚葉式の抵抗加熱型CVD装置1の断面を模式的に示しており、このCVD装置1は、所定の減圧雰囲気にまで真空引き自在な略円筒状の処理室2を有している。処理室2の側壁2aは例えばアルミニウムなどから構成され、その内部にはヒータなどの加熱装置26aが内装されており、成膜処理時や後述するクリーニング時に、側壁2aを所望の温度、例えば常温から250℃にまで昇温させることが可能である。

[0019] 処理室2の天井面3は、ヒンジ部5を介して上方に開放自在に構成される。この天井面3の中央には、中空の円筒形状からなるシャワーヘッド6が気密に設けられる。該シャワーヘッド6の上部に処理ガス供給管7が接続され、処理ガス源8より流量制御器(MFC)10を介して、所定のプロセスガス、例えばチタン(Ti) + 不活性ガスの混合ガスや、チタンナイトライド(TiN) + フッ化性ガスの混合ガスなどの成膜用処理ガスがシャワーヘッド6に導入される。

[0020] また上記流量制御器(MFC)10にはクリーニング用ガス源9a、9b、9c、9dも接続されており、バルブVを切り換えることにより、ドライクリーニング時には、所定のクリーニングガスを上記処理室2内に導入することが可能である。本実施例で使用するクリーニングガスは、例えば次のようなガスである。

・少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )を含むクリーニングガス、

of the 58 °C (is converted to  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  by chemical reaction which is displayed with the for example reaction scheme ( $\text{TiF}_4 + \text{IPA} + \text{Ti}(\text{-OR})_4 + 4 \text{HF}$ ). Because alkoxide after converting vapor pressure is high, vaporization it does easily, exhaust it is possible outside treatment chamber to do.

[0016] Furthermore, when fluorine type gas you use as cleaning it is possible the cleaning gas and after that in alcohols which is used in treatment, to dilute by containing nitrogen gas and inert for example helium (He), the neon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr), xenon (Xe) and radon (Ra) etc, to adjust reactivity. In addition not limited in titanium and titanium nitride as metal or its compound which can apply this invention, cleaning after doing, reaction product, reacting with alcohols of post-treatment with fluorine type gas, vapor pressure, it is possible to apply vis-a-vis metal or its compound which is converted to high alkoxide in comparison with product.

[0017]

[Working Example(s)] While referring to attached figure below, explain in detail concerning the one Working Example which applies this invention to CVD equipment of sheet-fed type.

[0018] [1st Working Example] Figure 1 has shown cross section of sheet-fed type CVD equipment 1 of sheet-fed type which depends on 1st Working Example in schematic, this CVD equipment 1 has had treatment chamber 2 of pulling a vacuum free-standing abbreviation cylinder to specified vacuum atmosphere. sidewall of treatment chamber 2 is formed from for example aluminum. heater or other heater 26a the internally mounting is done to inside at time of film-forming process and at time of cleaning which it mentions later, sidewall 2a from desired temperature and the for example ambient temperature temperature rise it is possible to 250 °C to do.

[0019] Ceiling surface 3 of treatment chamber 2, through hinge 5, opening is formed unrestrictedly in upward direction. In center of this ceiling surface 3, it can provide shower head 6 which consists of the cylindrical of hollow in airtight. processed gas supply pipe is connected by upper part of said shower head 6, through flow controller (MFC) 10 from processed gas source 8, mixed gas of specified process gas and for example titanium (Ti) + inert gas and the processed gas for mixed gas or other film formation of titanium nitride (TiN) + fluoride characteristic gas are introduced into shower head 6.

[0020] In addition, it is possible at time of dry cleaning by fact the cleaning gas source 9a, 9b, also 9c and 9d are connected by above-mentioned flow controller (MFC) 10, change valve V, to introduce specified cleaning gas into above-mentioned treatment chamber 2. cleaning gas which is used with this working example is for example next kind of gas.

\* cleaning gas which three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) is included



・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 及び窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 及び不活性ガスを含むクリーニングガス、

・少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) や三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガス

また上記流量制御器 (MFC) 10にはイソプロピルアルコール (IPA) 源9dも接続されており、後述するように、フッ化物によるクリーニング後に、後処理として、IPAを上記処理室2内に導入することが可能である。

【0021】なお上記シャワーヘッド6の下面、即ち後述の載置台25との対向面には、ガス噴出口11が複数穿設されており、前記処理ガス導入管7からシャワーヘッド6内に導入された処理ガスは、これらガス噴出口11を通じて、処理室2内の載置台25に向けて均等に噴き出される。また、シャワーヘッド6にはヒータなどの加熱装置26bが内蔵されており、成膜処理時やクリーニング処理時にシャワーヘッド6を所定の温度、例えば常温 $\sim 250^\circ\text{C}$ にまで昇温させることが可能である。

【0022】他方、上記処理室2の底部近傍には、真空ポンプなどの排気手段15に通ずる排気管16が設けられ、該排気管16の途中に上記処理室2内から排気される雰囲気中に飛散しているパーティクルの個数を計数する例えばレーザカウンタなどからなるパーティクルカウンタ17が設けられる。この排気手段15の稼働により、上記処理室2は、所定の減圧雰囲気、例えば $10^{-6}\text{Torr}$ に設定、維持が可能となるように構成されている。なお、この排気手段15としては、オイルフリーのドライポンプを用いることが好ましい。これはクリーニングガスとして三塩化窒素を用いるため、ポンプオイルの劣化やオイル中に混入した塩素によるポンプ本体の劣化を招く可能性が高いためである。

【0023】上記処理室2の底部は、略円筒状の支持体20によって支持された底板21によって構成され、さらにこの底板21の内部には冷却水溜22が設けられており、冷却水パイプ23によって供給される冷却水が、この冷却水溜22内を循環するように構成されている。

【0024】載置台25は上記底板21の上面にヒータなどの加熱装置26cを介して設けられ、さらにこれらヒータ26c及び載置台25の周囲は、断熱壁27によって囲まれている。上記載置台25の上には例えば半導体ウェハなどの被処理体Wが載置される。上記断熱壁27は、その表面が鏡面仕上げされて周囲からの放射熱を反射し、断熱を図るように構成されている。上記ヒータ26cは絶縁体の中に略帯状の

east,

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ),

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ), cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and the inert gas,

\* at least fluoride and for example three fluoride salt element (and the nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ )) is included cleaning gas

In addition as also isopropyl alcohol (IPA) source 9d is connected by the above-mentioned flow controller (MFC) 10, mentioned later after cleaning due to the fluoride, it is possible to introduce IPA into above-mentioned treatment chamber 2 as post-treatment.

[0021] Furthermore, gas spray opening 11 plural is installed in bottom surface of the above-mentioned shower head 6, namely opposite surface of later mentioned platform 25, the processed gas which is the above-mentioned processed gas inlet tube 7 is introduced into the shower head 6 is blown out equally via these gas spray opening 11, destined for platform 25 inside treatment chamber 2. In addition heater or other heater 26b is built in by shower head 6, at time of film-forming process and at time of cleaning treatment shower head 6 temperature rise it is possible to specified temperature and for example ambient temperature to  $250^\circ\text{C}$  to do.

[0022] It can provide exhaust pipe 16 which leads to vacuum pump or other exhaust means 15 in bottom part vicinity of the other above-mentioned treatment chamber 2, on middle of said exhaust pipe 16 from inside above-mentioned treatment chamber 2 count is done particle counter 17 which consists of for example laser counter etc which can provide number of particle which scatter has been done in atmosphere which exhaust is done. With work of exhaust means 15, it sets above-mentioned treatment chamber 2 the specified vacuum atmosphere and for example  $10^{-6}\text{Torr}$ , in order to be possible, it is constituted. Furthermore, it is desirable to use dry pump of oil free, as this exhaust means 15. in order to use three chloride nitrogen as cleaning gas, is because possibility which causes deterioration of pump main body with chlorine which is mixed while deteriorating and oil of pump oil high.

[0023] Bottom of above-mentioned treatment chamber 2 is formed by base plate 21 which is supported by support 20 of abbreviation cylinder, furthermore the cooling water Tamaru 22 is provided in interior of this base plate 21, cooling water which is supplied by cooling water pipe 23 is formed, inside this cooling water Tamaru in order to circulate.

[0024] Platform 25 is provided through heater or other heater 26c upper surface of the above-mentioned base plate 21, furthermore heater 26c and periphery of the platform 25 are surrounded by insulating wall 27. for example semiconductor wafer or other being treated W is mounted on above-mentioned platform 25. Above-mentioned insulating wall 27, surface being done mirror surface finishing, reflects the radiant heat from periphery, in order

発熱体を所定のパターン、例えば渦巻き状に埋設した構成からなり、処理室2外部に設置された図示しない交流電源から印加される電圧により所定の温度、例えば400℃～2000℃まで発熱して、上記載置台25上に載置された被処理体Wを所定の温度、例えば800℃に維持することが可能である。

【0025】上記載置台25の上面には、被処理体Wを吸着、保持するための静電チャック30が設けられている。この静電チャック30は、被処理体Wを載置保持する面としてポリイミド樹脂などの高分子絶縁材料からなる2枚のフィルム31、32間に銅箔などの導電膜33を挟持した静電チャックシートより構成されており、その導電膜33には、図示しない可変直流電圧源が接続されている。このように、導電膜33に高電圧を印加することにより、上記静電チャック30の上側フィルム31の上面に被処理体Wをクーロン力により吸着保持し得るように構成されている。

【0026】以上のようにして構成された上記載置台25には、その中心部に上記底板21を貫通する伝熱媒体供給管35が嵌入し、更にこの伝熱媒体供給管35の先端に接続された流路36を介して供給された例えばHeガスなどの伝熱媒体が、上記静電チャック30の載置面に載置された被処理体Wの裏面に供給されるように構成されている。

【0027】また上記載置台25中には、温度センサ37の検知部38が位置しており、上記載置台25内部の温度を逐次検出するように構成されている。そしてこの温度センサ37からの信号に基づいて、上記ヒータ26に給電される交流電源のパワー等を制御することにより、上記載置台25の載置面を所望の温度にコントロールできるように構成されている。

【0028】また、上記断熱壁27の側面外周と、上記底板21の側面外周、及び上記支持体20の側面外周と、上記処理室2の側壁40内周とによって創出される略環状の空間内には、上記載置台25の載置面に載置される被処理体Wを、リフトアップ・リフトダウンさせるためのリフター41が設けられている。

【0029】このリフター41の上部は、円盤状に形成された被処理体Wの周縁の曲率に適合した一対の半環状の載置部材42、43及び当該各載置部材42、43の下面に垂直に設けられている支持柱44、45とによって構成され、被処理体Wは、これら各載置部材42、43の内周周縁部に設けられた適宜の係止部上に載置される。一方前記リフター41の下部構成は、図1に示したように、前記各支持柱44、4

assure insulating, is constituted. heat emission doing to specific temperature and for example 400 °C to 2000 °C with voltage which the imprinting is done from unshown alternating current power supply where above-mentioned heater 26c in the insulator heat emitter of abbreviation strip consists of constitution which embedding is done in specified pattern, and for example coil is installed in the treatment chamber 2 outside, body being treated which is mounted on above-mentioned platform 25 it is possible maintain in specified temperature and for example 800 °C.

[0025] Static electricity chuck 30 in order it adsorbs and to keep dy being treated W has been provided in upper surface of above mentioned platform 25. This static electricity chuck 30, between film 31 and 32 which consist of polyimide resin or other polym insulating materials as surface which it mounts keeps body being treated W clamping is done is formed copper foil or other conductive film 33 from static electricity chuck sheet which, unshown variable direct current voltage source is connected to the conductive film. This way, by applying doing high voltage in conductive film 33, order to be possible to adsorb keep body being treated W in upper surface of top side film 31 of the above-mentioned static electricity chuck 30 with coulombic force, it is constituted.

[0026] Heat conducting medium supply pipe 35 which penetrates above-mentioned base plate 21 to core inserts in above-mentioned platform 25 which is formed like above furthermore through flow path 36 which is connected to tip of this heat conducting medium supply pipe 35, in order for example He gas or other heat conducting medium which is supplied, to be supplied to the back surface of being treated W which is mounted in mounting surface of the above-mentioned static electricity chuck 30, is constituted.

[0027] In addition, detecting part 38 of temperature sensor 37 has been located in the above-mentioned platform 25, as sequential detected temperature of the above-mentioned platform 25 interior is constituted. In order to be able to control mounting surface of the above-mentioned platform 25 in desired temperature and on basis of signal from this temperature sensor 37, by controlling power etc of alternating current power source which electricity supply is done in the above-mentioned heater 26, it is constituted.

[0028] In addition, lifter 41 in order lift up - lift down to do has been provided body being treated W which is mounted in mounting surface of the above-mentioned platform 25, inside space of approximate ring which is created the side face outer perimeter of above-mentioned insulating wall 27 and side face outer perimeter of the above-mentioned base plate 21, by with side face outer perimeter of and the above-mentioned support 20 and side wall 40 inner perimeter of above-mentioned treatment chamber 2.

[0029] As for upper part of this lifter 41, Conforms to curvature peripheral edge of body being treated W which was formed to the circular shape mounting part material 42 of semi-annular of pair which, constituted 43 and this said each mounting part material 42, by supporting post 44, and 45 which are provided vertically to the bottom surface of 43 as for body being treated W, these each mounting part material 42, it is mounted on appropriate catch part

5の下端部が、前出断熱壁12の側面外周等によって創出される前出略環状の空間内の底部を気密に閉塞している環状の支持板46を上下動自在に貫通して、モータなどの昇降駆動機構（図示せず）に接続されており、当該昇降駆動機構の作動によって、図1に示した往復矢印のように上下動する如く構成されている。また処理室2内における上記支持板46と上記支持柱44、45との貫通箇所には、夫々ベローズ47、48が介在しており、これら各ベローズ47、48によって、上記処理室2内の気密性は確保されている。

【0030】以上のように構成されている上記処理室2の外方には、ゲートバルブ51を介して気密に構成されたロードロック室52が設けられており、その底部に設けられた排気管53から真空引きされて、このロードロック室52内も、前記処理室2と同様、所定の減圧雰囲気、例えば10<sup>-6</sup> Torrに設定、維持が可能ないように構成されている。

【0031】そしてこのロードロック室52の内部には、やはりゲートバルブを介して隣接しているカセット収納室（図示せず）内のカセットと、上記処理室2内の上記載置台25との間で被処理体Wを搬送させる搬送アーム54を備えた搬送装置55が設けられている。

【0032】本発明の第1実施例にかかる抵抗加熱型CVD装置1は以上のように構成されており、次にその成膜処理時の動作を説明する。処理室2とロードロック室52とが同一減圧雰囲気になった時点で、ゲートバルブ51が開放され、成膜処理される被処理体Wは搬送装置55の搬送アーム54によって、処理室2内の載置台25の上方にまで搬入される。

【0033】このときリフター41の各載置部材42、43は上昇しており、被処理体Wは、これら各載置部材42、43の内周周縁部の係止部上に載置される。そして被処理体Wをそのようにして載置させた後、搬送アーム54はロードロック室52内に後退し、ゲートバルブ51は閉鎖される。

【0034】その後、リフター41の各載置部材42、43は下降して、被処理体Wは載置台25の静電チャック30の載置面に載置され、図示しないの高圧直流電源からの直流電圧を導電膜33に印加させることによって、被処理体Wは、上記電圧印加の際に発生するクーロン力によって当該載置面に吸着保持される。

which is provided in inner perimeter peripheral edge portion of 4. On one hand as for bottom constitution of aforesaid lifter. As shown in Figure 1, Aforesaid each supporting post 44 though bottom end of 45, penetrating support plate 46 of annular which has been plugged to airtight to elevatable, has been connected the bottom part inside space of depicted above approximate ring which is created by side face outer perimeter of depicted above insulating wall 12 by motor or other ascent and descent drive mechanism (not shown), like roundtrip arrow which shown in Figure 1 with operation of this said ascent and descent drive mechanism, up-down motion does, it is constituted. In addition above-mentioned support plate 46 and above-mentioned supporting post 44 inside treatment chamber 2, respectively bellows 47, 48 has lain between in penetration site of 45, air tightness inside above-mentioned treatment chamber 2 is guaranteed by these bellows 47, 48.

[0030] Like above pulling a vacuum being done from exhaust port 3 where, through the gate valve 51, load lock chamber 52 which formed to airtight is provided in outward direction of above-mentioned treatment chamber 2 which is formed is provided in bottom, similarity to aforesaid treatment chamber 2, it sets inside this load lock chamber 52, to specified vacuum atmosphere and for example 10<sup>-6</sup> Torr, in order for maintenance be possible, it is constituted.

[0031] And, through gate valve after all, conveyor 55 which has transport arm 54 which conveys body being treated W with cassette inside cassette holding chamber (not shown) which has been adjacent and above-mentioned platform 25 inside the above-mentioned treatment chamber 2 is provided in inside of this load lock chamber 52.

[0032] Resistance heating type CVD equipment 1 which depends on 1st Working Example of this invention is formed, like above and explains operation of that film-forming process time. With time where become same vacuum atmosphere as treatment chamber load lock chamber 52, the gate valve 51 is opened, body being treated W which film-forming process is done is carried to the upward direction of platform 25 inside treatment chamber 2 by transport arm 54 of conveyor 55.

[0033] This time each mounting part material 42 of lifter 41, 43 the body being treated W, these each mounting part material 42, mounted on anchoring part of the inner perimeter peripheral edge portion of 43. After mounting, transport arm 54 backs up into load lock chamber 52 and with body being treated W that way, gate valve 51 is closed.

[0034] body being treated W to this said mounting surface is added is kept after that, each mounting part material 42 of lifter 41 for 43 falling, as for the body being treated W it is mounted in mounting surface of static electricity chuck 30 of platform 25, and current voltage from high pressure direct current power supply is applied by applying doing in conductive film 33, by the coulombic force which occurs case of above-mentioned voltage application.

【0035】しかしてその後、図示しない交流電源からの電力をヒータ26cの発熱体に供給して被処理体Wを所定温度、例えば800℃にまで加熱するとともに、処理ガス導入管7から処理ガス、例えばチタン(Ti) + 不活性ガスの混合ガスや、チタンナイトライド(TiN) + フッ化性ガスの混合ガスを処理室2内に導入すると、被処理体Wの成膜処理が開始されるのである。

【0036】このようにして被処理体Wの表面に対して成膜処理が行われると、処理室2内の部材、特に載置台25からの輻射熱の影響を受けるシャワーヘッド6の周面などといった被処理体W以外の箇所にも、反応生成物が付着する。従って、安定した製品の供給を継続するためには、ある時点において、クリーニングを行い反応生成物を除去する必要がある。そして、本発明によれば、以下に説明するように第1又は第2ドライクリーニング処理を選択的に実施できる。

【0037】次に、本発明に基づいて実施可能な第1及び第2ドライクリーニング方法に関する実施例について説明する。

#### 【0038】(1) 第1ドライクリーニング方法

この実施例では、以下に示すクリーニングガスを用いてドライクリーニングを実施する。

- ・ 少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )を含むクリーニングガス、
- ・ 少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び窒素( $\text{N}_2$ )を含むクリーニングガス、
- ・ 少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )、窒素( $\text{N}_2$ )及び不活性ガスを含むクリーニングガス、

この第1ドライクリーニング時には、バルブVを切り換えて、所定のクリーニングガスを排気手段15により、0.01 Torr ~ 100 Torr、好ましくは0.1 Torr ~ 1 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記処理室2内に導入する。

【0039】この第1ドライクリーニングによれば、フッ素系ガスによるクリーニングにより生じていたフッ化物よりも蒸気圧が高い、従って沸点が低い塩化物が副生成物として生成する。この副生成物は、処理室の内壁などの付着することなく、容易に気相化し、真空排気されるので、パーティクルの発生を未然に防止できる。なおこの実施例において使用するクリーニングガスは、常温において十分な効果を得ることが可能なので、従来の装置のように、クリーニング対象箇所を加熱する必要はない。ただし、必要な場合には、クリーニング対象箇所、例えばシャワーヘッド6や処理室2の側壁2aをヒータ26a、26b、26cにより適当な温度にまで

【0035】 Therefore after that, supplying electric power from unsh alternating current power supply to heat emitter of heater 26c, as heats body being treated W to specified temperature and for example 800 °C, when it introduces mixed gas of processed gas and for example titanium (Ti) + inert gas and mixed gas of the titanium (TiN) + fluoride characteristic gas into treatment chamber 2 from processed gas inlet tube 7, the film-forming process of body being treated W is started.

【0036】 This way when film-forming process is done vis-a-vis surface of body being treated W, the reaction product deposits even in: other than body being treated W such as the member inside treatment chamber 2 and surrounding surface etc of shower head which receives the influence of radiative heat from especially plate 25. Therefore, in order to continue supply of product which is stabilized, it is necessary to do cleaning in a certain time point to remove reaction product. And, according to this invention, as explained below, first or second dry cleaning treatment can be executed selectively.

【0037】 Next, you explain concerning Working Example regarding actual 1st and 2nd dry cleaning method on the basis of this invention.

#### 【0038】 (1) 1st dry cleaning method

With this Working Example, dry cleaning is executed making use of cleaning gas which is shown below.

- \* cleaning gas which three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) is included at least,
- \* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ),
- \* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ), cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and the inert gas,

Changing valve V, it introduces into above-mentioned treatment chamber 2 which has adjusted specified cleaning gas vacuum atmosphere of 0.01 Torr to 100 Torr and preferably 0.1 Torr to 1 Torr external exhaust means 15, this 1st dry cleaning time.

【0039】 According to this 1st dry cleaning, vapor pressure is high in comparison with the fluoride which it occurs due to cleaning of fluorine type gas, chloride where therefore boiling point is low it forms as by-product. vaporization to do this by-product, easily inside wall or other of treatment chamber without depositing, because vacuum pumping it is done, occurrence of particle can be prevented beforehand. Furthermore because as for cleaning gas which is used in this Working Example, it is possible, to obtain sufficient effect, in ambient temperature like the conventional equipment, it is not necessary to heat cleaning object site. However in necessary case, also it is possible temperature rise to do to

昇温し、クリーニング時間を短縮することも可能であることは言うまでもない。

【0040】また、クリーニングガスとしては、少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 含むクリーニングガスを使用すれば良いが、三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) は反応性が強く危険なガスなので、実際の運用にあたっては、窒素ガスや不活性ガスにより希釈することが可能である。例えば、10 sccm の三塩化窒素ガスに対して、窒素ガスや不活性ガスを 10~100 倍の流量分だけ添加することにより、反応を抑制し、装置の損傷を防止することが可能である。

#### 【0041】(2) 第2ドライクリーニング方法

この実施例では、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行う。この第2ドライクリーニング時には、バルブVを切り換えて、所定のクリーニングガスを排気手段15により、例えば0.1 Torr~10 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記処理室2内に、例えば10~500 sccmの流量で導入する。なおこの実施例において使用するクリーニングガスは、常温においても十分な効果を得ることが可能なので、従来の装置のように、クリーニング対象箇所を加熱する必要はない。ただし、必要な場合には、クリーニング対象箇所、例えばシャワーヘッド6や処理室2の側壁2aをヒータ26a、26b、26cにより適当な温度、例えば50~250℃にまで昇温し、クリーニング時間を短縮することも可能であることは言うまでもない。また、クリーニング時の反応速度を調整するために、窒素ガスや不活性ガスにより希釈することも可能である。

【0042】以上のように、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行った場合には、例えば反応式  $(6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2)$  で表される化学反応により反応生成物としてフッ化物 ( $\text{TiF}_4$ ) が生成する。このフッ化物、例えば四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、上述のように沸点が284℃であるため、そのままでは気相化し難い物質であり、処理室2の側壁2aなどに付着した場合にはパーティクルの原因となり、問題であった。この点、この実施例では、ドライクリーニング後に、後処理として、アルコール類、例えばイソプロピルアルコールを、排気手段15により、例えば0.1 Torr~10 Torr程度の減圧雰囲気に調整した上記処理室2内に、例えば10~200 sccmの流量で導入する。その結果、フッ化物は蒸気圧の高いアルコキシドに変換される。例えば反応式  $(\text{TiF}_4 + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{-OR})_4 + 4\text{HF})$  で表される化学反応により、沸点が284℃の四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、沸点が58℃のテトライソプロポキシチタン ( $\text{Ti}(\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$ ) に変換される。このように、本実施例によれば、従来のドライクリーニングではパーティクルの原因となっていたフッ化物をアルコキシドに変換することにより、容易に気相化させ、処理室外に排気することが可能である。

thesuitable temperature sidewall 2a of cleaning object site, for example shower head 6 and treatment chamber 2 with heater 26 26b and 26c to shorten cleaning time.

[0040] In addition, if cleaning gas which three chloride nitrogen ( $\text{Cl}_3$ ) is included at least as the cleaning gas, is used, it is good, because three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) reactivity to be strong are hazardous gas, at time of actual use, to dilute with the nitrogen and inert gas, it is possible. It is possible to control reaction vis three chloride nitrogen gas of for example 10 sccm, due to fit that equal to flow amount of 10 to 100 times adds nitrogen gas; inert gas, to prevent injury of equipment.

#### [0041] (2) 2nd dry cleaning method

With this Working Example, dry cleaning is done first with cleaning gas which includes three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ). This 2nd dry cleaning time, changing valve V introduces into the above-mentioned treatment chamber 2 which adjusted specified cleaning gas vacuum atmosphere of for example 1 Torr to 10 Torr extent with exhaust means 15, with flow of for example 10 to 500 sccm. Furthermore because as for cleaning which is used in this Working Example, it is possible, to obtain sufficient effect, regarding ambient temperature like convention equipment, it is not necessary to heat cleaning object site. However in necessary case, also it is possible temperature rise to do to the suitable temperature and for example 50 to 250 °C sidewall cleaning object site, for example shower head 6 and treatment chamber 2 with heater 26a, 26b and 26c to shorten cleaning time. In addition, in order to adjust reaction rate at time of cleaning, also possible to dilute with nitrogen gas and inert gas.

[0042] Like above, when first dry cleaning was done with cleaning gas which includes three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ), fluoride ( $\text{TiF}_4$ ) forms with chemical reaction and is displayed with for example reaction scheme  $(6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2)$  as reaction product. This fluoride, for example tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ), above-mentioned way because boiling point is the 284 °C, was substance which vaporization it is difficult to do that way, when it deposits in sidewall 2a etc of treatment chamber 2, it became the cause of particle, it was a problem. Then, with this Working Example, after dry cleaning, it is introduced into the above-mentioned treatment chamber 2 which was adjusted vacuum atmosphere of for example 0.1 Torr to 10 Torr extent after a post-treatment, alcohols and for example isopropyl alcohol, with exhaust means 15, with flow of the for example 10 to 200 sccm result, fluoride is converted to alkoxide where vapor pressure is high. boiling point as for tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ) of 284 °C boiling point tetra isopropoxy titanium of the 58 °C (is converted to  $\text{Ti}(\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$  by chemical reaction which is displayed with for example reaction scheme  $(\text{TiF}_4 + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{-OR})_4 + 4\text{HF})$ . In this way, vaporization doing easily according to this working example with the conventional dry cleaning by converting fluoride which has become cause of particle to alkoxide, exhaust it is possible outside treatment chamber to do.

【0043】なお、IPAなどのアルコール類の導入に先立って、窒素ガスや不活性ガスなどを上記処理室2内に導入し、パージ処理を行うことが好ましい。また、上記化学反応は常温においても生じるため、特にクリーニング対象箇所を加熱する必要はない。ただし、必要な場合には、クリーニング対象箇所、例えばシャワーヘッド6や処理室2の側壁2aをヒータ26a、26b、26cにより適当な温度、例えば50～120℃にまで昇温し、クリーニング時間を短縮することも可能であることは言うまでもない。ただし、昇温処理を行う場合には、IPAを導入しながら昇温を行うことにより、より効果的にフッ化物をTi(OR)<sub>4</sub>に置換することが可能である。また、IPAの導入時にも反応速度を調整するために、窒素ガスや不活性ガスにより希釈することができる。

【0044】このようにして、所定のドライクリーニングが終了した後、処理室内を真空排気し、再び成膜を行うことが可能である。なお、以上のようなドライクリーニングによりデポを洗浄する時期は、例えば、次のように決定される。

- ・処理室2内に搬入する処理される前の被処理体Wと、処理室2から搬出された処理後の被処理体Wのそれぞれについてパーティクルの付着個数を計数し、それら付着個数の差分が所定数以上となったときにクリーニングを行う。

- ・処理室2から排気管16を通して排気される室内雰囲気中に飛散しているパーティクルの個数をパーティクルカウンタ17で計数し、排気中のパーティクルの個数が所定の個数以上となったときにクリーニングを行う。

- ・処理室2において所定数の被処理体Wを処理したときにクリーニングを行う。

【0045】以上のようにして、ドライクリーニングを行うことによりデポを適宜取り除きつつ、処理を続行する。その際に、第1のドライクリーニング方法によれば、フッ素系ガスによりクリーニング行っていた従来の処理時に生成したフッ化物よりも蒸気圧が高い、塩化物が生成する。そのため、常温であっても副生成物の気相化が促進され、副生成物を排気することができるので、副生成物が再び処理室内に堆積して、パーティクルの原因となるような事態を回避することができる。また第2のドライクリーニング方法によれば、フッ素系ガスによるドライクリーニングにより処理室内に生成したフッ化物を、IPAなどのアルコール類を添加することにより沸点の低いアルコキシドへ転換する。そのため、常温であっても副生成物の気相化が促進され、副生成物を排気することができるので、副生成物が再び処理室内に堆積して、パーティクルの原因となるような事態を回避することができる。以上のように、本発明に基づいて実施されるドライクリーニング方法によれば、被処理体Wのパーティクル汚染防止を図ると共に、装置のダウンタイムを低減させて、稼働率の向上を図ることが可能となる。

【0043】 Furthermore, preceding introduction of IPA or other alcohols, it introduces the nitrogen gas and inert gas etc into above-mentioned treatment chamber 2, it is desirable to treat purge. In addition, as for above-mentioned chemical reaction regarding ambient temperature in order to occur, it is not necessary to heat especially cleaning object site. However, in necessary case, also is possible temperature rise to do to the suitable temperature and example 50 to 120 °C sidewall 2a of cleaning object site, for example shower head 6 and treatment chamber 2 with heater 26a and 26c to shorten cleaning time. However, when it treats temperature rise, while introducing IPA, from it is possible temperature rise by doing, in effective to substitute fluoride into Ti(OR)<sub>4</sub>. In addition, in order to adjust reaction rate also when introducing the IPA, it can dilute with nitrogen gas and inert gas

【0044】 This way, after specified dry cleaning ends, vacuum purging it does inside treatment chamber, it is possible again to do film formation. Furthermore, time which washes depot like above dry cleaning is decided, for example following way.

Deposit number of particle counting is done it carries into the treatment chamber 2 before being treated, body being treated W after treating which is carried out from body being treated W and treatment chamber 2 respectively concerning, when the difference of those deposit number is above specified number, cleaning is done

Passing by exhaust pipe 16 from treatment chamber 2, in inter atmosphere which exhaust is done counting it does number of particles which scatter has been done with particle counter 17, when number of particle in exhaust is above the specified number, it does cleaning

When treating body being treated W of specified number in treatment chamber 2, cleaning is done.

【0045】 While as needed removing depot like above, by doing cleaning, it continues treatment. At that occasion, vapor pressure is high at time of conventional treatment which was done according to first dry cleaning method, with fluorine type gas cleaning in comparison with fluoride which is formed, chloride forms. Because of that, ambient temperature being, vaporization of by-product to be promoted, because exhaust is possible by-product by-product accumulating again inside treatment chamber, you can evade kind of situation which becomes cause of particle. In addition according to second dry cleaning method, it converts to alkoxide where the boiling point is low fluoride which is formed inside treatment chamber with dry cleaning due to fluorine type gas, by adding IPA or other alcohols. Because of that, ambient temperature being, vaporization of by-product to be promoted, because exhaust is possible by-product, by-product accumulating again inside treatment chamber, you can evade kind of situation which becomes cause of particle. Like above, according to dry cleaning method which is executed on basis of this invention, as particulate contamination prevention of body being treated W is assured, decreasing the down time of equipment, it becomes possible to assure improvement of working efficiency.

【0046】以上、図1に示すような枚葉式の抵抗加熱型CVD装置1に本発明を適用した例について説明したが、本発明はかかる抵抗加熱型CVD装置に限定されず、図2に示すような枚葉式のランプ加熱型のCVD装置にも適用可能である。

【0047】〔第2実施例〕以下、ランプ加熱型のCVD装置に対して本発明を適用した第2実施例について、図2を参照しながら説明する。

【0048】図中102は、被処理体、例えばウェハSに成膜処理を行うための気密に構成された処理室である。この処理室102の頂部には処理ガス供給管131が連結されている。この処理ガス供給管131は、流量制御器(MFC)110及びバルブVを介して、成膜処理用の処理ガス源108、ドライクリーニング用の洗浄ガス源109a、窒素ガス源109b、不活性ガス源109c、IPA源109dが接続されており、成膜やクリーニングなどの各種処理に応じて所定のガスを供給することが可能のように構成されている。なお、処理ガスとしては、例えばウェハSに処理面にチタンやチタンナイトライド膜を形成するための、チタン(Ti) + 不活性ガスの混合ガスや、チタンナイトライド(TiN) + フッ化性ガスの混合ガスなどを使用することができる。また、上記処理ガス供給管131の下端側にはガス導入室132が形成されている。またガス導入室132の下面側には、処理ガスを処理室102内に例えばシャワー状に供給するためのガス拡散板133が設けられている。なお、ガス導入室132には、ヒータなどの加熱手段134が内装されており、後述するように、成膜処理時又はドライクリーニング時にガス導入室132を所定の温度、例えば50℃～120℃にまで昇温することが可能である。

【0049】上記処理室102内のガス導入室132の下方側には、ウェハSを保持するための載置台141が載置台支持枠142を介して側壁121に設けられている。さらに上記処理室102内には、載置台141に載置されたウェハSの表面(薄膜形成面)の周縁部を覆うために、ウェハSの表面に対して接近離隔自在に、例えばウェハの表面を覆う位置とその上方位置との間で上下するように、リング体105が上下機構144に取り付けられている。このリング体105は、ウェハの周縁部全体を覆うように形成された環状体の押さえリング部151と、押さえリング部151の裏面側に設けられた接触部152とから構成されている。

【0050】上記処理室102の側壁121の一部は載置台141及びその下方領域を囲むように上記処理室102の内部へ突出して形成されており、この突出部121aの内周縁部の上端部は、ウェハが載置台141上へ載置され、リング体105がウェハ表面の周縁部を覆うときには、上記リング体105の外周縁部の下端部との距離が例えば0.5～3m

[0046] You explained above, concerning example which applies invention to the resistance heating type CVD equipment 1 of kind of sheet-fed type which is shown in Figure 1, but, it is applicable even in CVD equipment of lamp-heated type of kind of sheet-fed where this invention is not limited in resistance heating type CVD equipment which catches, shows in Figure 2.

[0047] [2nd Working Example] While referring to Figure 2, concerning 2nd Working Example which applies this invention below vis-a-vis CVD equipment of lamp-heated type, you explain.

[0048] In the diagram 102 is treatment chamber which is formed tight in order to do the film-forming process in body being treated and for example wafer S. processed gas supply pipe 131 is connected to head of this treatment chamber 102. As for this processed gas supply pipe 131, through flow controller (MFC) and valve V, processed gas source 108 for film-forming process, cleaning gas source 109a for dry cleaning, nitrogen gas source 109b and inert gas source 109c, IPA source 109d is connected, in order to be possible to supply specified gas according to film formation and cleaning or other various treatments is constituted. Furthermore, mixed gas of titanium (Ti) + inert gas in order to form titanium nitride membrane on treated surface as processed gas, and mixed gas etc of titanium nitride (TiN) + fluoride characteristic gas can be used. In addition, gas inlet room 132 is formed to bottom side of the above-mentioned processed gas supply pipe 131. In addition, gas diffusion sheet 133 in order to supply to for example shower state inside the treatment chamber 102 has been provided. processed gas in under side of gas inlet room 132. Furthermore, as heater or other heating means 134 internally mounting is done, to gas inlet room 132, mentioned later, at time of film-forming process or time of cleaning gas inlet room 132 temperature rise it is possible to specified temperature and for example 50 °C to 120 °C to do.

[0049] In downward side of gas inlet room 132 inside above-mentioned treatment chamber 102, the platform 141 in order to keep wafer S through platform support frame 142, it is provided in side wall 121. Furthermore inside above-mentioned treatment chamber 102, in order to cover peripheral edge portion of surface (thin film formation surface) of wafer S which is mounted in the platform, approach segregation unrestrictedly, to rise and fall with position and upward position which cover surface of for example wafer S, ring body 105 is installed in the top and bottom mechanism 144. As for this ring body 105, in order to cover peripheral edge portion entirety of the wafer, it is constituted from push ring section 151 of ring shaped body which was formed and contact portion 152 which is provided in back side of the push ring section 151.

[0050] As for portion of side wall 121 of above-mentioned treatment chamber 102 in order to surround platform 141 and its downward direction region, overhang doing to inside of the above-mentioned treatment chamber 102, being formed, to be, As for upper end of annular edge part of this protruding part 121a, wafer is mounted on platform 141, when ring body 105 covers peripheral edge



mとなるように設定されており、この側壁121の突出部121aとリング体105との間の隙間は後述のパージガスの流路を成している。また上記側壁121及び上記処理室102の天井壁121bにはヒータなどの加熱手段122及び126が内装されており、後述するドライクリーニング時に上記処理室102の内壁121、121bを所定の温度、例えば50℃～120℃にまで昇温することが可能のように構成されている。さらに上記処理室102の底壁124及び側壁121の突出部121aには、ウェハの裏面、すなわち載置台141の方向へ向かって窒素ガスから成るパージガスを供給するためのパージガス供給路125が形成されている。

【0051】上記処理室102の底部には、例えば石英製の透過窓161が取り付けられ、この透過窓161を介して加熱室162が配設されている。この加熱室162にはウェハを加熱するための加熱手段をなす複数の加熱ランプ163が上下2枚の回転板164、165の所定位置に固定されており、この回転板164、165は回転軸166を介して回転機構167に接続されている。また加熱室162の側部には、冷却エア導入することにより上記処理室102内及び透過窓161の過熱を防止するための冷却エア導入口168が設けられている。

【0052】次に上記のように構成された枚葉式のランプ加熱式CVD装置を用いた成膜工程と、処理容器内のドライ洗浄工程について説明する。成膜処理時には、まず被処理体であるウェハを、図示しない搬送アームにより図示しない搬出入口を介して載置台141上に載置し、その後リング体105を上下機構144により下降させてウェハの表面の周縁部を押圧する。次いで加熱手段163を作動させて、ウェハを例えば350～500℃に加熱するとともに、図示しない真空ポンプにより排気孔123を介して排気しながら、処理ガス供給管131よりガス導入室132を介して、所定の処理ガス、例えばチタン(Ti) + 不活性ガスの混合ガスや、チタンナイトライド(TiN) + フッ化性ガスの混合ガスを、例えば10～200 sccmの流量で処理室102内に供給し、処理室102内を所定の圧力に維持する。そして、処理ガスはウェハの熱により分解されて、例えばチタンが生成され、ウェハの表面にチタン又はチタンナイトライドが膜状に堆積される。このようにして、ウェハの成膜処理を行った後、リング体105を上下機構144によりウェハの上方へ引き上げ、ウェハの表面の周縁部から取り外し、ウェハを図示しない搬送アームにより図示しない搬出入口を介して、処理室102の外部に搬出する。

【0053】そして、成膜処理を反復して行った結果、例えば、図示しないパーティクルカウンタにより検出されるパー

portion of wafer surface, in order for distance of bottom end of a perimeter edge part of the above-mentioned ring body 105 to be, for example 0.5 to 3 mm, we are set, the gap with protruding part and ring body 105 of this side wall 121 has formed the flow path of later mentioned purge gas. In addition heater or other heating means 122 and 126 internally mounting are done in ceiling wall 121b of the above-mentioned side wall 121 and above-mentioned treatment chamber 102, in order at the time of dry cleaning which mentions later inside wall 121, 121b of the above-mentioned treatment chamber 102 to specified temperature and for example 50 °C to 120 °C temperature rise doing to be possible are constituted. Furthermore, facing to back surface of wafer, namely direction platform 141 purge gas supply line 125 in order to supply purge gas which consists of the nitrogen gas is formed in bottom wall 124 of above-mentioned treatment chamber 102 and the protruding part 121a of side wall 121.

【0051】 You can install transparent window 161 of for example quartz in bottom part of the above-mentioned treatment chamber 102 through this transparent window 161, heating chamber 162 is arranged. heating lamp 163 of plural which forms heating means in order to heat the wafer is locked by specified position of top and bottom 2 rotating plate 164 and 165 in this heating chamber 162 this rotating plate 164, 165 through rotating shaft 166, is connected to rotating mechanism 167. In addition, inside above-mentioned treatment chamber 102 and cooling air introduction orifice 168 in order to prevent overheating of transparent window 161 is provided in side part of heating chamber 162 by cooling air introduction do

【0052】 Next as description above film formation step which uses heated type CVD equipment of the sheet-fed type which is for You explain concerning dry cleaning step inside treatment vessel. At time of film-forming process, through unshown exit and entrance, with unshown transport arm it mounts wafer which is body being treated first, on platform 141, falling the after that ring body 105 due to top and bottom mechanism 144, it presses the peripheral edge portion of surface of wafer. Next, heating means 163 operating, as it heats wafer to for example 350 to 500 °C, through the vent 123, with unshown vacuum pump while exhausting, through gas inlet room 132 from processed gas supply pipe 131, with flow of for example 10 to 200 sccm it supplies the mixture of specified processed gas and for example titanium (Ti) + inert and mixed gas of titanium nitride (TiN) + fluoride characteristic inside treatment chamber 102, maintains inside treatment chamber 102 in the specified pressure. And, as for processed gas being disassembled by heat of wafer, the for example titanium is formed on surface of wafer titanium or titanium nitride is accumulated in it. This way, after doing film-forming process of wafer, it pulls up ring body 105 to upward direction of wafer due to top and bottom mechanism 144, removes from the peripheral edge portion of surface of wafer, through unshown exit and entrance the wafer with unshown transport arm, it carries out to outside of treatment chamber 102.

【0053】 And, Repeating film-forming process, it did result, Qualification of particle which is detected by for example unshown particle



ティクルの数が所定値に到達し、上記処理室102内の被処理体以外の部分、例えば処理室102の内壁部121、121a、121bや、石英で構成されている透過窓161部分にチタンやチタンナイトライドが被着し、パーティクルの発生源となったり、透過窓161が曇って加熱効率が劣化したと判断された場合には、本発明に基づいて、第1又は第2ドライクリーニング処理が選択的に施される。

【0054】次に、本発明に基づいて実施可能な第1及び第2ドライクリーニング方法に関する実施例について説明する。

#### 【0055】(1) 第1ドライクリーニング方法

この実施例では、以下に示すクリーニングガスを用いて第1ドライクリーニングを実施する。

- ・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 含むクリーニングガス、

- ・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 及び窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含むクリーニングガス、

- ・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 及び不活性ガスを含むクリーニングガス、

この第1ドライクリーニング時には、上記クリーニングガスを、0.01 Torr ~ 100 Torr、好ましくは0.1 Torr ~ 1 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記処理室102内に導入する。そしてこの第1ドライクリーニングによれば、フッ素系ガスによりクリーニングにより生じていたフッ化物よりも蒸気圧が高い、従って沸点が低い塩化物が副生成物として生成する。この副生成物は、処理室の内壁などに付着することなく、容易に気相化し、真空排気されるので、パーティクルの発生を未然に防止できる。

#### 【0056】(2) 第2ドライクリーニング方法

この実施例では、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行う。この第2ドライクリーニング時には、上記クリーニングガスを、例えば0.1 Torr ~ 10 Torr程度の減圧雰囲気に調整された上記処理室102内に、例えば10 ~ 500 sccmの流量で導入する。

【0057】以上のように、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行った場合には、例えば反応式 ( $6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$ ) で表される化学反応により反応生成物としてフッ化物 ( $\text{TiF}_4$ ) が生成する。このフッ化物、例えば四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、上述のように沸点が284°Cであるため、そのままでは気相化し難い物質である。

counter arrives in the specified value, portion other than body being treated inside above-mentioned treatment chamber 102, the inside wall part 121, 121a of for example treatment chamber 102, titanium and titanium nitride applied to transparent window 161 portion which is formed with 121b and quartz, became source of particle, the transparent window 161 became cloudy and when it is judged, that heating efficiency deteriorated, first or second dry cleaning treatment selectively is administered on basis of this invention.

[0054] Next, you explain concerning Working Example regarding actual 1st and 2nd dry cleaning method on the basis of this invention.

#### [0055] (1) 1st dry cleaning method

With this Working Example, 1st dry cleaning is executed making use of cleaning gas which is shown below.

- \* cleaning gas which three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) is included at least,

- \* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ),

- \* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ), cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and the inert gas,

Above-mentioned cleaning gas, is introduced into above-mentioned treatment chamber 102 which was adjusted vacuum atmosphere of 0.1 Torr to 100 Torr and preferably 0.1 Torr to 1 Torr extent through dry cleaning time. vapor pressure is high in comparison with fluoride which it occurs and according to this 1st dry cleaning, a fluorine type gas due to cleaning, chloride where therefore boiling point is low it forms as by-product. vaporization to do this by-product, easily without depositing in inside wall etc of treatment chamber, because vacuum pumping it is done, occurrence of particle can be prevented beforehand.

#### [0056] (2) 2nd dry cleaning method

With this Working Example, dry cleaning is done first with cleaning gas which includes three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ). This 2nd dry cleaning time, above-mentioned cleaning gas, is introduced into the above-mentioned treatment chamber 102 which was adjusted vacuum atmosphere of for example 0.1 Torr to 10 Torr extent, with the flow of for example 10 to 500 sccm.

[0057] Like above, when first dry cleaning was done with cleaning gas which includes three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ), fluoride ( $\text{TiF}_4$ ) forms with chemical reaction and is displayed with for example reaction scheme ( $6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$ ) as reaction product. This fluoride, for example tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ), above-mentioned way because boiling point is the 284 °C, is substance which vaporization it is difficult to do that way.

【0058】この点、この第2ドライクリーニング工程では、ドライクリーニング後に後処理として、アルコール類、例えばイソプロピルアルコールを、例えば0.1 Torr～10 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記処理室102内に、例えば10～200 sccmの流量で導入する。その結果、フッ化物は蒸気圧の高いアルコキシドに変換される。例えば反応式  $(\text{TiF}_4 + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{-OR})_4 + 4\text{HF})$  で表される化学反応により、沸点が284℃の四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、沸点が58℃のテトライソプロポキシチタン ( $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ) に変換される。このように、従来のドライクリーニングではパーティクルの原因となっていたフッ化物をアルコキシドに変換することにより、容易に気相化させ、処理室外に排気することが可能である。また、IPAなどのアルコール類の導入に先立って、窒素ガスや不活性ガスなどを上記処理室102内に導入し、パージ処理を行うことが好ましい。

【0059】なお以上説明した第1及び第2クリーニング方法は、常温において十分な効果を得ることが可能なので、従来の装置のように、クリーニング対象箇所を加熱する必要はない。ただし、必要な場合には、クリーニング対象箇所、例えばガス導入室132や処理室102の内壁121、121a、121b、あるいは透過窓161を、ヒータなどの加熱手段122、126、134により、あるいはランプなどの加熱手段163により適当な温度、例えば50℃～250℃にまで昇温し、クリーニング時間を短縮することも可能であることは言うまでもない。また、クリーニングガスとして使用される三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ )、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) は反応性が強く危険なガスなので、窒素ガスや不活性ガスにより希釈することによって、反応を抑制し、装置の損傷を防止することが可能である。さらに、第2クリーニング方法の後処理で使用されるIPAなどのアルコール類を窒素ガスや不活性ガスにより希釈して、反応を抑制することが可能であることも言うまでもない。

【0060】以上のようにして、第1又は第2ドライクリーニングを行うことによりデポを適宜取り除きつつ、処理を続ける。その際に、第1のドライクリーニング方法によれば、フッ素系ガスによりクリーニング行っていた従来の処理時に生成したフッ化物よりも蒸気圧が高い、塩化物が生成する。そのため、常温であっても副生成物の気相化が促進され、副生成物を排気することができるので、副生成物が再び処理室内に堆積して、パーティクルの原因となるような事態を回避することができる。また第2のドライクリーニング方法によれば、フッ素系ガスによるドライクリーニングにより処理室内に生成したフッ化物を、IPAなどのアルコール類を添加することにより沸点の低いアルコキシドへ転換する。そのため、常温であっても副生成物の気相化が促進され、副生成物を排気することができるので、副生成物が再び処理室内に堆積して、パーティクルの原因となるような事態を回避することができる。

【0061】以上、図1及び図2に関連して、抵抗加熱型又

【0058】 This point, with this 2nd dry cleaning step, after dry cleaning it introduces into the above-mentioned treatment chamber 102 which adjusted alcohols and for example isopropyl alcohol, the vacuum atmosphere of for example 0.1 Torr to 10 Torr external post-treatment, with flow of for example 10 to 200 sccm. As a fluoride is converted to alkoxide where vapor pressure is high, boiling point as for tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ) of 284 °C, boiling point tetra isopropoxy titanium of the 58 °C (is converted to  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$  by chemical reaction which is displayed with the following for example reaction scheme ( $\text{TiF}_4 + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{-OR})_4 + 4\text{HF}$ ). This vaporization is done easily with conventional dry cleaning by converting the fluoride which has become cause of particle to alkoxide, exhaust it is possible outside treatment chamber to do. In addition, preceding introduction of IPA or other alcohols, it introduces the nitrogen gas and inert gas etc into above-mentioned treatment chamber 102, it is desirable to treat purge.

【0059】 Furthermore because above as for 1st and 2nd cleaning method which is explained, it is possible, to obtain sufficient effect, in ambient temperature like conventional equipment, it is not necessary to heat cleaning object site. However, in necessary case, also it is possible temperature rise to do to the suitable temperature and for example 50 °C to 250 °C cleaning object site, for example gas room 132 and inside wall 121, 121a of the treatment chamber 102 or transparent window 161, with heater or other heating means 122, 126, 134, or with lamp or other heating means 163 to shorten cleaning time. In addition, because three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) which are used as cleaning gas, trifluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ) reactivity to be strong are the hazardous gas, it is possible to control reaction by diluting with nitrogen gas and inert gas, to prevent injury of equipment. Furthermore, diluting IPA or other alcohols which is used with the treatment of the 2nd cleaning method with nitrogen gas and inert gas it is not necessary being possible to control reaction, to say.

【0060】 While as needed removing deposit like above, by doing first second dry cleaning, it continues treatment. At that occasion, vapor pressure is high at time of conventional treatment which was done according to first dry cleaning method, with fluorine type cleaning in comparison with fluoride which is formed, chloride forms. Because of that, ambient temperature being, vaporization of by-product to be promoted, because exhaust is possible by-product accumulating again inside treatment chamber, you can evade kind of situation which becomes cause of particle. In addition according to second dry cleaning method, it converts to alkoxide where the boiling point is low fluoride which is formed inside treatment chamber with dry cleaning due to fluorine type gas, by adding IPA or other alcohols. Because of that, ambient temperature being, vaporization of by-product to be promoted, because exhaust is possible by-product, by-product accumulating again inside treatment chamber, you can evade kind of situation which becomes cause of particle.

【0061】 Above, pertaining to Figure 1 and Figure 2, it is limited in

はランプ加熱型の枚葉式CVD装置に本発明を適用した実施例に限定したが、本発明はかかる枚葉式CVD装置に限定されず、プラズマクリーニングが困難なバッチ式CVD装置に対して、特に好適に適用可能である。

【0062】〔第3実施例〕以下、バッチ式CVD装置に対して、本発明を適用した実施例について、図3を参照しながら説明する。

【0063】図3に示す減圧CVD装置は、高速縦型熱処理炉として構成され、図示のように水平方向に固定された基台60上に垂直に支持された断熱性の略有頭円筒状の管状炉61と、その管状炉61の内側に所定の間隔を空けて挿入された略有頭円筒形状の石英などから成る反応管62と、上記管状炉61の内周壁に上記反応管62を囲繞するように螺旋状に配設された抵抗発熱体などのヒータよりなる加熱手段63と、複数の被処理体、たとえば半導体ウェハ(W)を水平状態で水平方向に多数枚配列保持することが可能な石英などから成るウェハボート64と、このウェハボート64を昇降するための昇降機構65とから主要部が構成されている。

【0064】さらに上記管状炉61の底部には上記間隔に連通する吸気口66が設置されており、適当なマニホールド67を介して接続された給気ファン68により上記間隔内に冷却空気を供給することが可能である。また上記管状炉61の頂部には同じく上記間隔に連通する排気口69が設置されており、上記間隔内の空気を排気することが可能のように構成されている。

【0065】また上記反応管61の底部には、ガス導入管70が接続され、処理ガス源71より流量制御器(MFC)72を介して、所定のプロセスガス、例えばチタン(Ti) + 不活性ガスの混合ガスや、チタンナイトライド(TiN) + フッ化性ガスの混合ガスなどの成膜用処理ガスが反応管62内に導入される。また上記流量制御器(MFC)72にはクリーニング用ガス源73a、73b、73cも接続されており、バルブVを切り換えることにより、ドライクリーニング時には、以下に示すような所定のクリーニングガスを上記反応管62内に導入することが可能である。

- ・ 少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )を含むクリーニングガス、
- ・ 少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び窒素( $\text{N}_2$ )を含むクリーニングガス、
- ・ 少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )、窒素( $\text{N}_2$ )及び不活性ガスを含むクリーニングガス

king Example which applies the this invention to sheet-fed type CVD equipment of resistance heating type or lamp-heated type this invention is not limited in sheet-fed type CVD equipment with catches, especially it is applicable ideally vis-a-vis batch type CVD equipment where plasma cleaning is difficult.

[0062] [3rd Working Example] While referring to Figure 3, below is a batch type CVD equipment, concerning the Working Example which applies this invention, you explain.

[0063] Is shown in Figure 3 as for vacuum CVD equipment which is constituted as high speed vertical type thermal processing furnace, As in illustration is supported vertically on base 60 which is locked to horizontal direction tube furnace 61 of abbreviation possession head cylinder of insulating ability which, specified interval can be less crowded in inside of tube furnace 61, consists of the quartz etc of abbreviation possession head cylindrical which is inserted reaction tube 62 which, In order to surround above-mentioned reaction tube 62 in inner perimeter wall of the above-mentioned tube furnace 61, heating means 63 and consist of being treated of plural and main part is formed from raising and lowering device structure 65 in order the for example semiconductor wafer (W) quartz etc whose it is possible to horizontal direction large number to arrange to keep with horizontal state wafer boat and this wafer boat 64 which consist of the resistance heat emitting other heater which is arranged in spiral ascent and descent to do

[0064] Furthermore, it is possible to supply cooling air inside the above-mentioned interval with air supply fan 68 where gas inlet 66 which is connected to above-mentioned interval is installed in bottom part of the above-mentioned tube furnace 61, through suitable manifold 67, is connected. In addition air outlet 69 which similarly is connected to the above-mentioned interval is installed at head of above-mentioned tube furnace 61, in order exhaust do inside above-mentioned interval to be possible is constituted.

[0065] In addition gas inlet tube 70 is connected by bottom part above-mentioned reaction tube 61, through flow controller (MFC) from processed gas source 71, mixed gas of the specified process and for example titanium (Ti) + inert gas and processed gas for gas or other film formation of titanium nitride (TiN) + fluoride characteristic gas are introduced into reaction tube 62. In addition, it is possible at time of dry cleaning by fact that the cleaning gas source 73a, also 73b and 73c are connected by the above-mentioned flow controller (MFC) 72, change valve V, to introduce kind of specified cleaning gas which is shown below above-mentioned reaction tube 62.

\* cleaning gas which three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) is included east,

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ),

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ), nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and inert gas are included the cleaning gas

・少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) や三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガス

また上記流量制御器 (MFC) 72にはイソプロピルアルコール (IPA) 源 73dも接続されており、後述するように、フッ化物によるクリーニング後に後処理として、IPAを上記反応管62内に導入することが可能である。

【0066】さらに上記反応管62内に上記ガス導入管70を介して導入されたガスは、上記反応管62の下端に設けられた排気管74を介して真空ポンプ75へと排出される。この真空ポンプ75としては、オイルフリーのドライポンプを用いることが好ましい。これはクリーニングガスとして三塩化窒素や三フッ化塩素や三フッ化窒素を用いるため、ポンプオイルの劣化やオイル中に混入した塩素によるポンプ本体の劣化を招く可能性が高いためである。

【0067】なお上記ウェハポート64は、半導体ウェハWを多段状に保持する保持部の下に保温筒76を介して蓋体77を備えており、上記昇降機構65により上記ウェハポート64を上昇させることにより、上記蓋体77が上記反応管62の底部の開口を気密に封止することが可能のように構成されている。

【0068】次に上記のように構成された縦型熱処理炉を用いた成膜工程と、反応容器内のドライ洗浄工程について、説明する。

【0069】成膜処理時には、所定の処理温度、たとえば400°Cの温度に加熱された上記反応管62内に、多数の被処理体、たとえば8インチ径の半導体ウェハWを収容したウェハポート64をローディングして、上記蓋体77により上記反応管62を密閉する。ついで上記反応管62内をたとえば0.5 Torr程度に減圧した後、上記ガス導入管70より処理ガス、例えば、 $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3$ の混合ガスを所定流量供給しながら、半導体ウェハWへの成膜処理を行う。上記成膜処理を終了した後は、上記反応管62内の処理ガスを排出する工程を行う。すなわち、上記反応管62内の処理ガスを排出しつつ、不活性ガス、たとえば $\text{N}_2$ ガスを導入し、上記反応管62内を $\text{N}_2$ ガス雰囲気置換するものである。このようにして、上記反応管62内の処理ガスを除去し、無害な雰囲気中で常圧状態とした後、上記ウェハポート64を上記反応管62からアンローディングすることにより、一連の成膜処理を終了し、次のロットに対する成膜処理を行う。

【0070】そして、成膜処理を反復して行った結果、上記反応管62内の被処理体以外の部分、特に石英で構成されて

\* at least fluoride and for example three fluoride salt element (and the nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ) is included cleaning gas

In addition as also isopropyl alcohol (IPA) source 73d is connected by the above-mentioned flow controller (MFC) 72, mentioned later it is possible after cleaning due to fluoride to introduce IPA into the above-mentioned reaction tube 62 as post-treatment.

[0066] Furthermore through above-mentioned gas inlet tube 70, the above-mentioned reaction tube 62, as for gas which is introduced, through the exhaust pipe 74 which is provided in bottom end of above-mentioned reaction tube 62 it is discharged vacuum pump 75. As this vacuum pump 75, it is desirable to use pump of oil free. This in order three chloride nitrogen and three fluoride salt elements and to use thenitrogen trifluoride as cleaning gas, is because possibility which causes the deterioration of pump main body with chlorine which is mixed while deteriorating and of pump oil is high.

[0067] Furthermore above-mentioned wafer boat 64 through constant temperature tube 76 under the holder which keeps semiconductor wafer W in multistage condition has lid 77, in order to be possible for above-mentioned lid 77 to seal opening bottom of above-mentioned reaction tube 62 in airtight with above-mentioned device and lowering device structure 65 above-mentioned wafer boat 64 by rising, is constituted.

[0068] Next as description above film formation step which uses vertical type thermal processing furnace which is formed. Concerning dry cleaning step inside reactor, you explain.

[0069] Inside above-mentioned reaction tube 62 which is heated temperature of the specified treatment temperature and for example 400 °C, loading doing wafer boat 64 which accommodates these semiconductor wafer W of multiple body being treated and example 8 inch diameter, it closes airtight the above-mentioned reaction tube 62 at time of film-forming process with the above-mentioned lid 77. Next while inside above-mentioned reaction tube 62 vacuum after doing, the specified flow supplying mixed gas processed gas and for example  $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3$  to for example 0.5 Torr extent from the above-mentioned gas inlet tube 70, it does film-forming process to semiconductor wafer W. After it ended above-mentioned film-forming process, step which discharges the processed gas inside above-mentioned reaction tube 62 is done. While discharging processed gas inside, namely, above-mentioned reaction tube 62, it is something which introduces inert gas and example  $\text{N}_2$  gas, substitutes inside above-mentioned reaction tube 62 in  $\text{N}_2$  gas atmosphere. This way, processed gas inside above-mentioned reaction tube 62 is removed, after making ambient pressure state with nontoxic atmosphere, consecutive film-forming process ends the above-mentioned wafer boat 64 by unloading doing from above-mentioned reaction tube 62, film-forming process for following lot is done.

[0070] And, repeating film-forming process, portion other than wafer being treated inside result and above-mentioned reaction tube 62

いる部分にチタンやチタンナイトライドなどが被着し、パーティクル源となるおそれがあると、例えば図示しないパーティクルカウンタにより、判断された場合には、本発明に基づいて、所定のクリーニングガスによるドライクリーニング処理が行われる。

【0071】次に、本発明に基づいて実施可能な第1及び第2ドライクリーニング方法に関する実施例について説明する。

#### 【0072】(1) 第1ドライクリーニング方法

この実施例では、以下に示すクリーニングガスを用いて第1ドライクリーニングを実施する。

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 及び窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 及び不活性ガスを含むクリーニングガス、

この第1ドライクリーニング時には、上記蓋体77を閉止して、上記反応管62内を密閉した後、上記ガス供給管70より、上記クリーニングガスを、0.01 Torr ~ 100 Torr、好ましくは0.1 Torr ~ 1 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記反応管62内に導入する。

【0073】そしてこの第1ドライクリーニングによれば、フッ素系ガスによるクリーニングにより生じていたフッ化物よりも蒸気圧が高い、従って沸点が低い塩化物が副生成物として生成する。この副生成物は、処理室の内壁などの付着することなく、容易に気相化し、真空排気されるので、パーティクルの発生を未然に防止できる。

#### 【0074】(2) 第2ドライクリーニング方法

この実施例では、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行う。この第2ドライクリーニング時には、上記蓋体77を閉止して、上記反応管62内を密閉した後、上記ガス供給管70より、上記クリーニングガスを、例えば0.1 Torr ~ 10 Torr程度の減圧雰囲気に調整された上記反応管62内に、例えば10 ~ 500 sccmの流量で導入する。

【0075】以上のように、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行った場合には、例えば反応式 ( $6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$ ) で表される化学反応により反応生成物としてフッ化物 ( $\text{TiF}_4$ ) が生成する。このフッ化物、例えば四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、上述のように蒸気

which it did, titanium and titanium nitride etc apply to portion which is formed with especially quartz, when there is a possibility of becoming particle source, when it is judged by the for example unshown particle counter, dry cleaning treatment with predetermined cleaning gas on basis of the this invention, is done.

[0071] Next, you explain concerning Working Example regarding actual 1st and 2nd dry cleaning method on the basis of this invention.

#### [0072] (1) 1st dry cleaning method

With this Working Example, 1st dry cleaning is executed making use of cleaning gas which is shown below.

\* cleaning gas which three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) is included at least,

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ),

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ), cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and the inert gas,

Stopping above-mentioned lid 77, after closing airtight inside the above-mentioned reaction tube 62, from above-mentioned gas supply tube 70, it introduces the above-mentioned cleaning gas, into the above-mentioned reaction tube 62 which was adjusted vacuum atmosphere of 0.01 Torr to 100 Torr and preferably 0.1 Torr to 1 Torr extent, 1st dry cleaning time.

[0073] And according to this 1st dry cleaning, vapor pressure is high in comparison with the fluoride which it occurs due to cleaning due to fluorine type gas, chloride where therefore boiling point is low it forms as by-product. vaporization to do this by-product, easily inside wall or other of treatment chamber without deposit because vacuum pumping it is done, occurrence of particle can be prevented beforehand.

#### [0074] (2) 2nd dry cleaning method

With this Working Example, dry cleaning is done first with cleaning gas which includes three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ). This 2nd dry cleaning time, stopping above-mentioned lid 77, after closing airtight inside above-mentioned reaction tube 62, from above-mentioned gas supply tube 70, it introduces above-mentioned cleaning gas, into the above-mentioned reaction tube 62 which was adjusted vacuum atmosphere of for example 0.1 Torr to 10 Torr extent, with the flow of for example 100 sccm.

[0075] Like above, when first dry cleaning was done with cleaning gas which includes three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ), fluoride ( $\text{TiF}_4$ ) forms with chemical reaction and is displayed with for example reaction scheme ( $6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$ ) as reaction product. This fluoride, for example tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ), above-mentioned way because vapor

圧が低いので、そのままでは気相化し難い物質である。そこで、この第2ドライクリーニング工程では、ドライクリーニング後に後処理として、窒素ガスや不活性ガスなどにより、上記処理容器62内をパージした後、アルコール類、例えばイソプロピルアルコールを、例えば0.1 Torr ~ 10 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記反応管62内に、例えば10 ~ 200 sccmの流量で導入する。その結果、フッ化物は蒸気圧の高いアルコキシドに変換される。例えば反応式  $(TiF_4 + IPA \rightarrow Ti(-OR)_4 + 4HF)$  で表される化学反応により、沸点が284°Cの四フッ化チタン ( $TiF_4$ ) は、沸点が58°Cのテトライソプロポキシチタン ( $Ti(-O-C_3H_7)_4$ ) に変換される。このように、従来のドライクリーニングではパーティクルの原因となっていたフッ化物をアルコキシドに変換することにより、容易に気相化させ、処理室外に排気することが可能である。

[0076] 以上のようにして、ドライクリーニングを行うことにより堆積物を適宜取り除きつつ、処理を続行する。その際に、第1ドライクリーニング処理によれば、フッ素系ガスによりクリーニング行っていた従来の処理時に生成したフッ化物よりも蒸気圧が高い、塩化物が生成するので、常温であっても副生成物の気相化が促進され、排気される。その結果、副生成物が再び処理室内に堆積して、デポの原因となるような事態を回避することができ、被処理体Wのパーティクル汚染防止を図ると共に、装置のダウンタイムを低減させて、稼働率の向上を図ることが可能となる。また第2のドライクリーニング方法によれば、フッ素系ガスによるドライクリーニングにより処理室内に生成したフッ化物を、IPAなどのアルコール類を添加することにより沸点の低いアルコキシドへ転換する。そのため、常温であっても副生成物の気相化が促進され、副生成物を排気することができるので、副生成物が再び処理室内に堆積して、パーティクルの原因となるような事態を回避することができる。

[0077] なお上記実施例で使用されるクリーニングガス、例えば三塩化窒素 ( $NCI_3$ )、三フッ化塩素 ( $ClF_3$ )、又は三フッ化窒素 ( $NF_3$ ) を含むクリーニングガスによる第1又は第2ドライクリーニング工程、第2ドライクリーニング時に行われるIPAによりフッ素系副生成物をアルコキシドへ変換した後処理工程は、常温においても十分な効果を得ることが可能なので、従来の装置のように、クリーニング対象箇所を加熱する必要はない。ただし、必要な場合には、クリーニング対象箇所をヒータ63により適当な温度、例えば50°C ~ 250°Cにまで昇温し、クリーニング時間を短縮することも可能であることは言うまでもない。

[0078] なお、以上においては、枚葉式CVD装置及びバッチ式CVD装置に適用した例を実施例として取り上げ、本発明について説明したが、本発明はかかる実施例に限定されるものではなく、複数の真空処理装置を集合させた、いわゆるマルチチャンバ方式の真空処理装置にも適用することが可能である。

pressure is low, is substance which vaporization it is difficult to do that way. Then, with this 2nd dry cleaning step, after dry clean purge after doing inside the above-mentioned treatment vessel 62, introduces into above-mentioned reaction tube 62 which adjusts alcohols and for example isopropyl alcohol, vacuum atmosphere for example 0.1 Torr to 10 Torr extent, with flow of for example 10 ~ 200 sccm as post-treatment, due to nitrogen gas and the inert gas. As a result, fluoride is converted to alkoxide where vapor pressure is high. boiling point as for tetrafluoride titanium ( $TiF_4$ ) of 284 °C boiling point tetra isopropoxy titanium of the 58 °C (is converted to  $Ti(-O-C_3H_7)_4$  by chemical reaction which is displayed with the for example reaction scheme ( $TiF_4 + IPA \rightarrow Ti(-OR)_4 + 4HF$ ). In this way, vaporization is done easily with conventional dry cleaning converting the fluoride which has become cause of particle to alkoxide, exhaust it is possible outside treatment chamber to do.

[0076] While as needed removing deposit like above, by doing cleaning, it continues treatment. At that occasion, vapor pressure is high at time of conventional treatment which was done according to 1st dry cleaning treatment, with fluorine type gas cleaning in comparison with fluoride which is formed, because chloride for the ambient temperature being, vaporization of by-product is promoted, exhaust is done. As a result, by-product accumulates again inside treatment chamber, it can be a kind of situation which becomes cause of deposit, as particulate contamination prevention body being treated W is assured, decreasing down time of equipment, it becomes possible to assure improvement of work efficiency. In addition according to second dry cleaning method, converts to alkoxide where the boiling point is low fluoride which formed inside treatment chamber with dry cleaning due to fluorine type gas, by adding IPA or other alcohols. Because of that, at ambient temperature being, vaporization of by-product is promoted, because exhaust is possible by-product, by-product accumulates again inside treatment chamber, you can evade kind of situation which becomes cause of particle.

[0077] Furthermore cleaning gas and for example three chloridogen ( $NCI_3$ ) which are used with the above-mentioned Working Example, first or second dry cleaning step due to cleaning gas which includes three fluoride salt element ( $ClF_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $NF_3$ ). Because as for post-treatment step which converts fluorine type by-product to alkoxide with the IPA which is done at time of 2nd dry cleaning, it is possible to obtain sufficient effect, regard ambient temperature like conventional equipment, it is not necessary to heat cleaning object site. However, in necessary case, also it is possible temperature rise to do the cleaning object site to suitable temperature and for example 50 °C to 250 °C with heater 63, shorten cleaning time.

[0078] Furthermore, it picked up example which is applied to single type CVD equipment and batch type CVD equipment in above Working Example, it explained concerning this invention, but this invention was not something which is limited in Working Example which catches, vacuum processor of multiple it is possible to gather, to apply to also vacuum processor of so-called multi.

【0079】〔第4実施例〕以下、図4及び図5を参照しながら、本発明をマルチチャンバ方式又はクラスタ方式の真空処理装置に適用した第4実施例について説明する。

【0080】本実施例においては第1～第3の3つの第1～第3の真空処理装置202A、202B、202Cを共通の移載室204に接続し、この移載室204に対して共通に連設された第1及び第2の予備真空室206A、206Bを介して他の移載室208を設け、更にこの移載室208に対して第1及び第2のカセット室210A、210Bを連設して、いわゆるクラスタ装置化してマルチチャンバ方式の真空処理装置集合体を形成している。

【0081】上記真空処理装置202A、202B、202Cは、被処理体である半導体ウエハ表面に連続的に処理する時に必要とされる装置の集合体であり、第1の真空処理装置202Aは例えば微細パターンにチタン層又はチタンナイトライド層をCVDにより形成するものであり、第2の真空処理装置202Bは例えば微細パターンが形成されたウエハ上に400～500℃の温度下でチタン膜をスパッタリングにより成膜するものであり、また、第3の真空処理装置202Cはチタン層又はチタンナイトライド層をエッチバックするためのものである。これら各種処理装置は、この数量及び種類には限定されない。

【0082】まず、この処理装置集合体について説明すると、第1の移載室208の両側にはそれぞれゲートバルブG1、G2を介して第1のカセット室210A及び第2のカセット室210Bがそれぞれ接続されている。これらカセット室210A、210Bは処理装置集合体のウエハ搬出入ポートを構成するものであり、それぞれ昇降自在なカセットステージ212（図5参照）を備えている。

【0083】第1の移載室208及び両カセット室210A、210Bはそれぞれ気密構造に構成され、両カセット室210A、210Bには、外部の作業室雰囲気との間を開閉して大気開放可能にそれぞれゲートバルブG3、G4が設けられると共に、コ字形の保持部材を有する搬出入ロボット215が設けられる。（図5参照）。この搬出入ロボット215は、図5に示すように外部で前向きにセットされたウエハカセット214を両カセット室210A、210B内に搬入して横向きにセットするように構成されており、ウエハカセット214はカセット室210A、210B内に搬入された後、カセットステージ212により突き上げられて所定の位置まで上昇する。

【0084】第1の移載室208内には、例えば多関節アームよりなる搬送アームとしての第1の移載手段216と、被処理体としての半導体ウエハWの中心及びオリフラ（オリエンテーションフラット）を位置合わせするための回転ステージ218とが配設されており、この回転ステージ218は図示しない発光部と受光部とにより位置合わせ手段を構成する

chamber system.

[0079] [4th Working Example] While below, referring to Figure 4 and Figure 5, you explain this invention concerning the 4th Working Example which it applies to vacuum processor of multi chamber system or cluster system.

[0080] Vacuum processor 202A of 3 1st to 3rd of 1st to 3rd, you connect 202B and the 202C to common loading chamber 204 regarding this working example, through 1st and 2nd preparatory vacuum chamber 206A and the 206B which are connected commonly via this loading chamber 204 you provide other loading chamber 208, 1st and 2nd cassette room 210A, connecting 210B further via this loading chamber 208, you are a cluster equipment which is done you convert and form vacuum processor assembly of multi chamber system.

[0081] Above-mentioned vacuum treatment apparatus 202A, 202B, 202C, As for 202C, When in semiconductor wafer surface which is being treated treating in continuous, being assembly of equipment which is needed to be, first vacuum treatment apparatus 202A is something which forms titanium layer or titanium nitride layer, example fine pattern with CVD, second vacuum treatment apparatus 202B on wafer where for example fine pattern was formed the film is something which film formation is done under temperature the 400 to 500 °C with sputtering, in addition, vacuum treatment apparatus 202C of 3rd is something in order etch back to do titanium layer or titanium nitride layer. These various treatment apparatus are not limited in this numerical amount or types.

[0082] First, when you explain concerning this treatment apparatus assembly, respective gate valve G1, through G2 to both sides of first loading chamber 208, first cassette room 210A, and the second cassette room 210B are respectively connected. These cassette rooms 210A, 210B is something which forms wafer carrying out entrance port of treatment apparatus assembly, it has respective elevatable cassette stage 212 (Figure 5 reference).

[0083] First loading chamber 208 and both cassette room 210A, 210B is formed by airtight structure respectively, both cassette rooms 210A, 210B, opening and closing with the workroom atmosphere of outside, as atmosphere opening possibly respective gate valve G3, G4 can provide G4, can provide carrying out entrance robot 215 which possesses holding member of reversed 'C'-shape in 210B. (Figure 5 reference). This carrying out entrance robot 215 is formed, as shown in Figure 5, both cassette room 210A, carrying wafer cassette 214 which is set forward with the outside into 210B, in order to set to horizontal, wafer cassette 214 rises to specified position cassette room 210A, after being carried into the 210B, by cassette stage 212 being pushed up.

[0084] As first loading means 216 and body being treated as target arm which consists of for example multi joints arm rotating stage 218 in order positioning to do center and orientation flat (orientation flat) of semiconductor wafer W has been arranged in first loading chamber 208, this rotating stage 218 forms the positioning means due to with unshown light source and light



【0085】この第1の移載手段216は、上記両カセット室210A、210B内のカセット214と予備真空室206A、206Bとの間でウエハを移載するためのものであり、ウエハ保持部であるアームの先端部の両側には、ウエハWを真空吸着するための吸引孔216Aが形成されている。この吸引孔216Aは図示しない通路を介して真空ポンプに接続されている。

【0086】上記第1の移載室208の後方側には、それぞれゲートバルブG5、G6を介して第1の予備真空室206A及び第2の予備真空室206Bが接続されており、これら第1及び第2の予備真空室206A、206Bは同一構造に構成されている。これらの予備真空室206A、206Bは内部に、ウエハ載置具と、これに保持したウエハを加熱する加熱手段とウエハを冷却する冷却手段とを備えており、必要に応じてウエハを加熱或いは冷却するようになっている。そして上記第1及び第2の予備真空室206A、206Bの後方側には、ゲートバルブG7、G8を介して第2の移載室204が接続されている。

【0087】前記第2の移載室204内には、第1及び第2の予備真空室206A、206Bと3つの真空処理装置202A～202Cとの間でウエハWを移載するための例えば多関節アームよりなる搬送アームとしての第2の移載手段220が配置されている。この第2の移載室204には、それぞれゲートバルブG9～G11を介して左右及び後方の三方に上記3つの真空処理装置202A～202Cが接続されている。

【0088】次に、真空処理装置として第1の真空処理装置202Aを例にとって説明する。前述のようにこの第1の真空処理装置202Aは、金属膜として例えばチタン層又はチタンナイトライド膜をCVDにより成膜するものであり、例えば図2に示すようなランプ加熱式のCVD装置として構成される。なお、装置の詳細については、図2に関連して既に説明したので、重複説明は省略する。

【0089】ただし、この第1の真空処理装置202Aには、図4に示すように処理ガスを供給するための処理ガス供給系220と、所定のクリーニングガスを供給するためのクリーニングガス供給系221がそれぞれ別個独立させて接続されている。また、図示しない真空ポンプに接続されており、必要に応じて処理容器202A内を真空引きすることが可能な真空排気系222も接続されている。なお、本実施例において、クリーニングガス供給系221により処理容器202A内に供給されるガスは次の通りである。

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 含むクリーニングガス、

receiving section.

【0085】Aspiration hole 216A in order vacuum attachment to doer W, to both sides of the end part of arm where this first loading means 216 above-mentioned both cassette room 210A, is something in order to transfer wafer with cassette 214 and preparatory vacuum chamber 206A and 206B inside 210B, is wafer gripping section is formed. This aspiration hole 216A through unshown passage is connected to vacuum pump.

【0086】Respective gate valve G5, through G6, first preparatory vacuum chamber 206A and second preparatory vacuum chamber 206B are connected by rearward side of above-mentioned first loading chamber 208, these 1st and 2nd preparatory vacuum chamber 206A, 206B is formed to same construction. These preparatory vacuum chamber 206A, 206B has with wafer mount tool which heats the wafer which is kept in this and heating means and cooling means which cool the wafer for inside, has reached point where it heats or cools according to need wafer, or. And above-mentioned 1st and 2nd preparatory vacuum chamber 206A, through gate valve G7, G8, these second loading chamber 204 is connected to rearward side of 206B.

【0087】Second loading means 220 as transport arm which consists for example multi joints arm in order to transfer wafer W with 2nd preparatory vacuum chamber 206A, 206B and 3 vacuum treatment apparatus 202A to 202C is arranged inside aforementioned second loading chamber 204. Through gate valve G9 to G11 respectively, left and right and above-mentioned 3 vacuum treatment apparatus 202A to 202C is connected to trigonal of rearward direction to this second loading chamber 204.

【0088】First vacuum treatment apparatus 202A is explained for example next, as vacuum treatment apparatus. Aforementioned way first vacuum treatment apparatus 202A as metal film for example titanium layer or titanium nitride membrane is something which formation is done with CVD, it is constituted as CVD equipment lamp-heated kind of type which is shown in for example Figure 2. Furthermore, because already you explained pertaining to the Figure 2 equipment concerning details, it abbreviates overlap explanation.

【0089】However, as shown in Figure 4, processed gas supply system 220 in order to supply processed gas and cleaning gas supply system 221 in order to supply predetermined cleaning gas becoming independent respectively separately, it is connected to this first vacuum treatment apparatus 202A. In addition, we are connected by unshown vacuum pump, pulling a vacuum inside according to need treatment vessel 202A also vacuum pumping system 222 whose it is possible to do, is connected. Furthermore, gas which is supplied inside treatment vessel 202A in the this working example, by cleaning gas supply system 221 is as follows.

\* cleaning gas which three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) is included gas,



・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 及び窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 及び不活性ガスを含むクリーニングガス

・少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) や三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガス

・少なくともアルコール類、例えばイソプロピルアルコール ( $\text{IPA}$ ) を含む後処理用ガス

そして、後述するように、成膜処理時には、上記処理ガス供給系 220 より所定のガスが処理容器 202A 内に供給されるとともに、クリーニング時には、選択された第 1 又は第 2 のクリーニング工程に応じて、上記クリーニングガスより適宜選択されたガスが上記クリーニングガス供給系 221 を介して処理容器 202A 内に供給される。

【0090】さらに、図 4 に示すように他の真空処理装置 202B、202C も第 1 の真空処理装置 202A と略同様に構成され、すなわち処理ガス供給系 220 とクリーニングガス供給系 221 が別個に設けられている。また、各真空処理容器 202B、202C 内を所定の圧力に真空引きするための真空排気系 222 も接続されている。

【0091】ところで、クリーニング操作を行う場合には、各真空処理装置 202A～202C のみならず処理装置集合体全体、すなわち第 1 及び第 2 移載室 208、204、第 1 及び第 2 の予備真空室 206A、206B 及び第 1 及び第 2 のカセット室 210A、210B も同様に或いは個別に行うことから、各室にも第 1 の真空処理装置 202A に接続されたクリーニングガス供給系 221 や排気系 222 と同様に構成されたクリーニングガス供給系 230 や真空排気系 231 がそれぞれ接続されている。また、各室には、図示されないが、不活性ガスを室内へ供給するためのガス供給管も接続されている。

【0092】また、各室を区画する壁面や、第 1 及び第 2 の移載室 208、204 内のアーム状の第 1 及び第 2 の移載手段 216、220 にも加熱ヒータ（図示せず）がそれぞれ埋め込まれており、クリーニング時にクリーニング対象領域を所定の温度、例えば  $50^\circ\text{C}$ ～ $120^\circ\text{C}$  に昇温させることができる。

【0093】次に、以上のように構成された本実施例の動作（成膜処理、並びに第 1 及び第 2 ドライクリーニング処理）について説明する。まず、ウエハ W を例えば 25 枚収容したカセット 214 が搬出ロボット 215 によりカセット室 210A 内のカセットステージ 212 上に載置され、続いてゲートドア G3 を閉じて室内を不活性ガス雰囲気にする。

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ),

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ), nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and inert gas are included in the cleaning gas

\* at least fluoride and for example three fluoride salt element (and the nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ) is included cleaning gas

\* at least includes alcohols and for example isopropyl alcohol (IPA) gas for the post-treatment which

As and, mentioned later, at time of film-forming process, as from above-mentioned processed gas supply system 220 specified gas is supplied inside treatment vessel 202A, at the time of cleaning, gas which is selected appropriately through the above-mentioned cleaning gas supply system 221 from above-mentioned cleaning according to the cleaning step of first or second which is selected is supplied inside the treatment vessel 202A.

【0090】Furthermore, as shown in Figure 4, other vacuum treatment apparatus 202B, also 202C is formed almost in same way as first vacuum treatment apparatus 202A, namely processed gas supply system 220 and the cleaning gas supply system 221 are provided separately. In addition, each vacuum treatment vessel 202B, in 202C also vacuum pumping system 222 in order to pull a vacuum to do is connected to specified pressure.

【0091】When by way, cleaning operation is done, each vacuum treatment apparatus 202A to 202C furthermore treatment apparatus assembly entirety namely 1st and 2nd loading chamber 208, 204, 1st and 2nd preparatory vacuum chamber 206A, 206B and 1st and 2nd cassette room 210A, in the same way or from fact that it does individually, cleaning gas supply system 230 and the vacuum pumping system 231 which are formed in same way as cleaning gas supply system 221 and exhaust system 222 which are connected to first vacuum treatment apparatus 202A to also each room have to be connected respectively also 210B. In addition, it is not illustrated in each room. Also gas supply tube in order to supply inert gas to interior is connected.

【0092】In addition, heater (not shown) is imbedded in each room both 1st and 2nd loading means 216, 220 of arm condition inside surface and 1st and 2nd loading chamber 208, 204 which part are done respectively, cleaning object region temperature rise is possible to specified temperature and the for example  $50^\circ\text{C}$  to  $120^\circ\text{C}$  at time of cleaning.

【0093】Next, like above you explain concerning operation (film forming process, and 1st and 2nd dry cleaning treatment) of this working example which is formed. First, cassette 214 which wafer for example 25 is accommodated is mounted on cassette stage 212 inside cassette room 210A by carrying out entrance robot 215, continuously gate door G3 is closed and interior is designated as the inert gas atmosphere.

[0094] 次に、ゲートバルブG1を開き、カセット214内のウエハWが第1の移載手段216のアームに真空吸着され、予め不活性ガス雰囲気になされている第1の移載室208内にウエハを搬入する。ここで回転ステージ218によりウエハWのオリフラ合わせ及び中心位置合わせが行われる。

[0095] 位置合わせ後のウエハWは、予め大気圧の不活性ガス雰囲気になされている第1の予備真空室206A内に搬入された後、ゲートバルブG5を閉じ、例えばこの真空室206A内を $10^{-3}$ ~ $10^{-6}$ Torrまで真空引きし、これと共に30~60秒間で500℃程度にウエハWを予備加熱する。また、続いて搬入されてきた未処理のウエハWは、同様にして第2の真空室206Bに搬入され、予備加熱される。

[0096] 予備加熱後のウエハWは、ゲートバルブG7を開いて予め $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ Torr程度の真空度に減圧された第2の移載室204の第2の移載手段220のアームにより保持されて取り出され、所望の処理を行うべく予め減圧雰囲気になされた所定の真空処理装置内202A、202B、202Cへロードされる。

[0097] また、一連の処理が完了した処理済みのウエハWは、第2の移載手段220により保持されて真空処理装置202Aから取り出され、空き状態となった第1の予備真空室206A内に收容される。そして、この処理済みのウエハWは、この真空室206A内で所定の温度まで冷却された後、前述したと逆の操作により処理済みのウエハを收容する第2のカセット室210B内のウエハカセット214に收容される。

[0098] そして、上記予備加熱されたウエハWは、予めプログラムされた所望の順序に従って順次、成膜処理やエッチング処理が行われる。例えば、第1の真空処理装置202Aにて例えばチタン膜又はチタンナイトライド膜の成膜を行い、次に、第3の真空処理装置202Cにてチタン膜又はチタンナイトライド膜のエッチバックを行い、更に、第2の真空処理装置202Bにて例えばチタンの成膜を行い、全体の処理を完了する。

[0099] さて、このようにウエハWの一連の処理を、所定枚数あるいは所定時間にわたり反復して実施すると、各処理装置内には成膜が付着し、パーティクル発生の原因となるおそれがある。あるいはウエハWの搬送ルートにおいても、処理済みウエハWの受け渡し時に成膜がはがれてパーティクルとなって浮遊したり、底部に堆積することがある。従って、このようなデポやパーティクルを除去するために、本発明に基づいて第1又は第2のドライクリーニング工程が行われる。これらのドライクリーニング工程は、処理装置集合体全体を一度に行ってもよし、または特定の真空処理装置や搬送ルートの特定の部屋を個別に行うようにしても良い。各真空処理装置を個別にクリーニングする工程については、図1~

[0094] Next, gate valve G1 is opened, wafer is carried into first loading chamber 208 where the wafer W inside cassette 214 vacuum attachment is done in arm of the first loading means 216, is made beforehand inert gas atmosphere. orientation flat adjusting and center position adjusting of wafer W are done hereby rotating stage 218.

[0095] Wafer W after positioning after being carried into first preparatory vacuum chamber 206A which has been done to inert gas atmosphere of atmospheric pressure beforehand, closes gate valve G5, the pulling a vacuum does inside this vacuum chamber 206A for example to  $10^{-3}$  to  $10^{-6}$  Torr, with this with the 30 to 60 second preheating does wafer W in 500 °C extent. In addition, continuously untreated wafer W which is carried is carried in this second vacuum chamber 206B to similar, preheating is done.

[0096] In order that wafer W after preheating is removed, treating the gate valve G7, being kept by arm of second loading means 220 of second loading chamber 204 which the vacuum is done beforehand in degree of vacuum of  $10^{-7}$  to  $10^{-3}$  Torr extent designates 202A inside specified vacuum treatment apparatus which beforehand can be done to vacuum atmosphere, loading it is done to 202B and 202C.

[0097] In addition, treated wafer W which consecutive treatments being kept by second loading means 220, is removed from vacuum treatment apparatus 202A, is accommodated inside the first preparatory vacuum chamber 206A which has become open state. And, this treated wafer W, that inside this vacuum chamber 206 after being cooled, you mentioned earlier to specified temperature accommodated in wafer cassette 214 inside the second cassette room 210B which accommodates treated wafer with operation of opening

[0098] And, as for wafer W which above-mentioned preheating is done, following to desired order which program is done beforehand sequentially, the film-forming process and etching treatment are done. For example first, film formation of for example titanium membrane. titanium nitride membrane is done with the first vacuum treatment apparatus 202A, next, etchback of titanium membrane or titanium nitride membrane is done with the vacuum treatment apparatus 202C of 3rd, furthermore, film formation of for example titanium is done with the second vacuum treatment apparatus 202B, treatment of entirety is completed.

[0099] Well, this way repeating consecutive treatment of wafer W over the specified number of sheets, or specified time when it exceeds there is a possibility film formation depositing inside each treatment apparatus, becoming cause of particle generation. Or regarding conveying route of wafer W, film formation exfoliating when delivering treated wafer W, becoming particle, there are times which float, accumulate in bottom. Therefore, this kind of deposit in order to remove particle, the dry cleaning step of first or second is done on basis of this invention. Even if as for these dry cleaning step, doing treatment apparatus assembly entirety at one time, or this specific vacuum treatment apparatus and to do specific room conveying route individually it is good. Because almost it is similar

図3に関連して説明した工程とほぼ同様なので、ここでは、処理装置集合体全体を一度にクリーニングする場合について説明する。

【0100】成膜処理の終了により各真空処理装置202A～202Cの各処理ガス供給系220の各開閉弁を閉じ、対応する処理装置へ供給していた処理ガスの供給が停止される。この状態で各室間を気密に閉じている各ゲートバルブを開放すると、各室間に存在していた差圧により内部に好ましくならず気流が発生し、例えばパーティクル等の飛散の原因となる。そのために、各ゲートバルブを閉じた状態で、すなわち各室個別の気密状態を維持した状態でそれぞれの室に個別に不活性ガス、例えば窒素ガスを流す。

【0101】このようにして、各室内の圧力が窒素雰囲気によりそれぞれ同圧、例えば大気圧になったならば、各室間を区画しているゲートバルブG1、G2、G5～G11を開放状態として、処理装置全体を連通させ、1つの連通された空間を構成する。なお、この状態では、カセット室210A、210BのゲートバルブG3、G4はそれぞれ閉止されており大気開放はされていない。

【0102】次に、この処理装置全体に選択されたドライクリーニング方法に応じたクリーニングガスを流すことによりクリーニングを行う。この場合には、各真空処理装置202A～202Cからクリーニングガスを供給し、これを装置集合体全体に流し、下流側である両カセット室210A、210Bの各真空排気系231から系外へ排気する。また、これと同時に各真空処理装置202A～202Cに接続した真空排気系222も駆動して各処理容器内にクリーニングガスが十分に行き渡るように構成することもできる。また、各真空処理装置202A～202B、各移載室204、208、各予備真空室206A、206B、カセット室210A、210Bの壁部等に設けた各加熱装置を駆動することにより、クリーニング対象領域を所望の温度、例えば50℃～120℃にまで昇温させ、クリーニング効率を高めるように構成することもできる。

【0103】次に、本発明に基づいて実施可能な第1及び第2ドライクリーニング方法に関する実施例について説明する。

#### 【0104】(1) 第1ドライクリーニング方法

この実施例では、以下に示すクリーニングガスを用いて第1ドライクリーニングを実施する。

- ・少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )を含むクリーニングガス、

to step which is explained pertaining to Figure 1 to Figure 3 each vacuum treatment apparatus individually concerning step which cleaning is done, here, you explain treatment apparatus assembly entirety concerning on one time when cleaning it does.

【0100】 Each opening and closing valve of each processed gas supply system 220 of each vacuum treatment apparatus 202A to 202C closed with end of the film-forming process, has been supplied supply of processed gas which is stopped to the treatment apparatus which corresponds. When each gate valve which with this state closes between respective rooms in airtight is opened, desirably do not drive to inside and due to pressure difference which exist between respective rooms the stream occurs, becomes cause of example particle or other scatter. Because of that, with state which closes each gate valve, namely with the state which maintains each room individual airtight state inert gas and the for example nitrogen gas are let flow individually in respective room.

【0101】 This way, pressure of each interior respective same pressure became for example atmospheric pressure depending upon nitrogen atmosphere, if is, connecting treatment apparatus entirety with gate valve G1, G2 and G5 to G11 which between respective rooms partition have been done as released state, it forms space where one is connected. Furthermore, with this state, cassette room the gate valve G3 of 210B, as for G4 we are respectively stopped and atmosphere opening is not done.

【0102】 Next, cleaning is done by letting flow cleaning gas which corresponds to the dry cleaning method which is selected to this treatment apparatus entirety. In this case, it supplies cleaning gas from each vacuum treatment apparatus 202A to 202C, lets flow this to the equipment assembly entirety, both cassette room 210A which is downstream side, from each vacuum pumping system 231 of the 210B exhaust it does to outside the system. In addition, driving also vacuum pumping system 222 which is connected to each vacuum treatment apparatus 202A to 202C simultaneously with in order inside each treatment vessel for cleaning gas to spread it fully, it is possible also to constitute. In addition, temperature rise doing cleaning object region to desired temperature and for example 50 °C to 120 °C each vacuum treatment apparatus 202A to 202B, each loading chamber 204, 208, each preparatory vacuum chamber 206A, by driving each heater which is provided in 206B cassette room 210A and wall etc of 210B, in order to raise cleaning efficiency, it is possible also to constitute.

【0103】 Next, you explain concerning Working Example regarding actual 1st and 2nd dry cleaning method on the basis of this invention.

#### 【0104】 (1) 1st dry cleaning method

With this Working Example, 1st dry cleaning is executed making use of cleaning gas which is shown below.

- \* cleaning gas which three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) is included at least,

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 及び窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 及び不活性ガスを含むクリーニングガス、

この第1ドライクリーニング時には、上記のようにして構成された真空処理装置集合体の連通空間を、0.01 Torr ~ 100 Torr、好ましくは0.1 Torr ~ 1 Torr程度の減圧雰囲気調整しつつ、上記クリーニングガスを各真空処理室202A ~ 202C内に導入する。

【0105】そして、各真空処理室202A ~ 202C内において、内壁面、各治具やシャワーヘッド、透過窓等に付着した成膜や膜片と反応して、これらを沸点の低い塩化物に転換する。この副生成物は、処理室の内壁などの付着することなく、容易に気相化し、真空排気されるので、パーティクルの発生を未然に防止できる。このように、各真空処理室202A ~ 202C内をクリーニングしたガスは、ゲートバルブG9 ~ G11を介して第2の移載室204に流入し、合流する。なお、一部のクリーニングガスは、各処理容器に接続した真空排気系222からも排気される。このように、移載室204に流入して合流したクリーニングガスは、次いでゲートバルブG7、G8を介して第1及び第2の予備真空室206A、206Bに流れ、さらにゲートバルブG5、G6を介して第1の移載室208に流入する。そして、さらにこのクリーニングガスは、ゲートバルブG1、G2を介してそれぞれ第1のカセット室210Aと第2のカセット室210Bに分岐して流れ、最終的に各カセット室の真空排気系231から真空引きされて排出される。

#### 【0106】(2) 第2ドライクリーニング方法

この実施例では、第1ドライクリーニングとは異なり、まず、フッ素系のガス、例えば三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりドライクリーニングを行う。この第1ドライクリーニング時には、上記のようにして構成された真空処理装置集合体の連通空間を、0.01 Torr ~ 100 Torr、好ましくは0.1 Torr ~ 1 Torr程度の減圧雰囲気調整しつつ、上記クリーニングガスを各真空処理室202A ~ 202C内に導入する。そして、第1ドライクリーニング方法と同様にクリーニングガスを、第2の移載室204 → 第1及び第2の予備真空室206A、206B → 第1の移載室208 → 第1及び第2のカセット室210A、210Bの順に順次流し、最終的に各カセット室の真空排気系231から排気する。

【0107】以上のように、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行った場合には、例えば反応式  $(6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2)$  で表される化学反応により反応生成物としてフッ化物 ( $\text{TiF}_4$ ) が生成する。このフッ化

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ) and cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ),

\* at least three chloride nitrogen ( $\text{NCl}_3$ ), cleaning gas which includes nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and the inert gas,

While adjusting continuous space of vacuum treatment apparatus assembly which is formed as description above, vacuum atmosphere 0.01 Torr to 100 Torr and preferably 0.1 Torr to 1 Torr extent, introduces the above-mentioned cleaning gas into each vacuum treatment chamber 202A to 202C this 1st dry cleaning time.

【0105】And, in inside each vacuum treatment chamber 202A to inside wall surface, reacting with each fixture and the film form and film piece which deposit in shower head and transparent window etc, these it converts to chloride where boiling point is low vaporization to do this by-product, easily inside wall or other of treatment chamber without depositing, because vacuum pump in is done, occurrence of particle can be prevented beforehand. This way, gas which inside each vacuum treatment chamber 202A to 202C cleaning is done, through the gate valve G9 to G11, flows into second loading chamber 204, confluence does. Furthermore cleaning gas of part exhaust is done even from the vacuum pump system 222 which is connected to each treatment vessel. This is flowing into loading chamber 204, cleaning gas which confluence is done, through gate valve G7 and G8 next, flows to 1st and 2nd preparatory vacuum chamber 206A and the 206B, furthermore through gate valve G5 and G6, flows into the first loading chamber 208. And, furthermore this cleaning gas flows, through gate valve G1 and G2, diverging in respective first cassette room 210A and second cassette room 210B, the pulling a vacuum is done from vacuum pumping system 231 of finally each cassette room and is discharged.

#### 【0106】(2) 2nd dry cleaning method

With this Working Example, dry cleaning is done with cleaning gas which includes the for example three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$  or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ )) unlike 1st dry cleaning, first, gas of fluorine type. While adjusting continuous space of vacuum treatment apparatus assembly which is formed as description above, vacuum atmosphere of 0.01 Torr to 100 Torr and preferably 0.1 Torr to 1 Torr extent, it introduces the above-mentioned cleaning gas into each vacuum treatment chamber 202A to 202C this 1st dry cleaning time. And, second loading chamber 204 1st and 2nd preparatory vacuum chamber 206A and 206B first loading chamber 208 1st and 2nd cassette room 210A, sequential it lets flow the cleaning in same way as 1st dry cleaning method in order of 210B, exhaust does from vacuum pumping system 231 of finally each cassette room.

【0107】Like above, when first dry cleaning was done with cleaning gas which includes three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) or nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ), fluoride ( $\text{TiF}_4$ ) forms with chemical reaction and is displayed with for example reaction scheme  $(6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2)$  as reaction product. This fluoride, for example

物、例えば四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、上述のように蒸気圧が低いため、そのままでは気相化し難い物質である。そこで、この第2ドライクリーニング工程では、ドライクリーニング後に、上記フッ化物の除去処理を行う。このフッ化物の除去処理に先立って、まず、フッ素系のドライクリーニングガスを流したのとほぼ同様の手順により、窒素ガスや不活性ガスなどを連通空間内に導入し、パージ処理を行う。

【0108】次いで、アルコール類、例えばイソプロピルアルコールを、例えば0.1 Torr ~ 10 Torr 程度の減圧雰囲気調整された、上記各真空処理容器202A ~ 202Cに、例えば10 ~ 200 sccmの流量で導入し、第2の移載室204 → 第1及び第2の予備真空室206A、206B → 第1の移載室208 → 第1及び第2のカセット室210A、210Bの順に順次流し、最終的に各カセット室の真空排気系231から排気する。これにより、フッ素系ガスによるドライクリーニングの結果、真空処理装置集合体の連通空間内に好ましく存在するフッ化物は蒸気圧の高いアルコキシドに変換される。例えば反応式 ( $\text{TiF}_4 + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_4 + 4\text{HF}$ ) で表される化学反応により、沸点が284°Cの四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、沸点が58°Cのテトライソプロポキシチタン ( $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ) に変換される。このように、従来のドライクリーニングではパーティクルの原因となっていたフッ化物をアルコキシドに変換することにより、容易に気相化させ、処理室外に排気することが可能である。

【0109】以上のようにして、本実施例においては、ドライクリーニングを行うことによりデポを適宜取り除きつつ、処理を続行する。その際に、第1ドライクリーニング処理によれば、フッ素系ガスによりクリーニング行っていた従来の処理時に生成したフッ化物よりも蒸気圧が高い、塩化物が生成するので、常温であっても副生成物の気相化が促進され、排気される。その結果、副生成物が再び処理室内に堆積して、デポの原因となるような事態を回避することができ、被処理体Wのパーティクル汚染防止を図ると共に、装置のダウンタイムを低減させて、稼働率の向上を図ることが可能となる。また第2のドライクリーニング方法によれば、フッ素系ガスによるドライクリーニングにより処理室内に生成したフッ化物を、IPAなどのアルコール類を添加することにより沸点の低いアルコキシドへ転換する。そのため、常温であっても副生成物の気相化が促進され、副生成物を排気することができるので、副生成物が再び処理室内に堆積して、パーティクルの原因となるような事態を回避することができる。

【0110】なお、以上においては、枚葉式CVD装置、バッチ式CVD装置及びマルチチャンバ方式の真空処理装置集合体に適用した例を実施例として取り上げ、本発明について説明したが、本発明はかかる実施例に限定されるものではなく、各種半導体処理装置、例えばエッチング装置やアッシング装置、スパッタリング装置などのクリーニングを行う場合

tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ), above-mentioned way because vapor pressure is low, is substance which vaporization it is difficult to do that way. Then, with this 2nd dry cleaning step, after dry cleaning removal treatment of the above-mentioned fluoride is done. Preceding removal treatment of this fluoride, it introduces nitrogen gas and the inert gas etc into continuous space first, it let flow dry cleaning gas of fluorine type with due to almost similar protocol treats purge.

【0108】Next, alcohols and for example isopropyl alcohol, were introduced into above-mentioned each vacuum treatment vessel 202A to 202C, with flow of the for example 10 to 200 sccm, sequentially into loading chamber 204, 1st and 2nd preparatory vacuum chamber 206A and 206B, first loading chamber 208, 1st and 2nd cassette room 210A, sequentially into 210B, exhausts from vacuum pumping system 231 of finally each cassette room. Because of this, result of dry cleaning due to fluorine type gas, desirably you do not drive into continuous space of vacuum treatment apparatus assembly and fluoride which exists is converted to alkoxide where vapor pressure is high. Boiling point as for tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ) of 284 °C, boiling point of tetra isopropoxy titanium of the 58 °C (is converted to  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  by chemical reaction which is displayed with the for example reaction scheme ( $\text{TiF}_4 + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_4 + 4\text{HF}$ ). This way, vaporization is done easily with conventional dry cleaning by converting the fluoride which has become cause of particle to alkoxide, exhaust it is possible outside treatment chamber to do.

【0109】Like above, while as needed removing deposit by doing dry cleaning regarding this working example, it continues treatment. At that occasion, vapor pressure is high at time of conventional treatment which was done according to 1st dry cleaning treatment with fluorine type gas cleaning in comparison with fluoride which is formed, because chloride forms, the ambient temperature being vaporization of by-product is promoted, exhaust is done. As a result, by-product accumulating again inside treatment chamber, it can evade kind of situation which becomes cause of deposit, as particulate contamination prevention of body being treated W is assured, decreasing downtime of equipment, it becomes possible to assure improvement of working efficiency. In addition according to second dry cleaning method, it converts to alkoxide where the boiling point is low fluoride which is formed inside treatment chamber with dry cleaning due to fluorine type gas, by adding or other alcohols. Because of that, ambient temperature being, vaporization of by-product is promoted, because exhaust is possible by-product, by-product accumulating again inside treatment chamber, you can evade kind of situation which becomes cause of particle.

【0110】Furthermore, it picked up example which is applied to wafer processor assembly of the sheet-fed type CVD equipment, batch type CVD equipment and multi chamber system in above, as Working Example, it explained concerning this invention, but this invention is not something which is limited in Working Example which catches, when various semiconductor processing equipment

にも適用できることは言うまでもない。また、上記実施例にあっては真空処理装置を例にとって説明したが、本発明は常圧の処理装置にも当然に適用できる。

【0111】また、上記実施例にあっては、チタン又はチタンナイトライド膜のクリーニングについて説明したが、クリーニング対象である膜は、これに限定されない。例えば、第1クリーニング方法は、クリーニング後に生成する副生成物である塩化物の蒸気圧がそのフッ化物の蒸気圧よりも高い金属又はその化合物に対して適用することが可能である。また、第2クリーニング方法は、クリーニング後に生成する副生成物であるフッ化物がアルコール類と反応し、蒸気圧が高いアルコキシドに変換可能な金属又はその化合物に対して適用することが可能である。

#### 【0112】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、チタンやチタンナイトライドのような金属又はその化合物に対するクリーニングガスとして、少なくとも三塩化窒素を含むクリーニングガスを用いるので、クリーニング時には、反応生成物として窒化物が生成する。この窒化物は、チタンやチタンナイトライドをフッ素系のクリーニングガスにより処理した場合の反応生成物であるフッ化物に比較して、沸点が低いので、容易に気相化され、処理室内に堆積することなく除去可能である。

【0113】さらに本発明によれば、チタンやチタンナイトライドのような金属又はその化合物に対するクリーニングガスとして、少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) や三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスを用いた結果、副生成物として沸点の高い、例えば四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) のようなフッ化物が生成した場合であっても、後処理として、アルコール類、例えばイソプロピルアルコールを前記処理室内に導入することにより、フッ化物を蒸気圧の高いアルコキシドへ転換することが可能なので、容易に気相化し、処理室外に排気することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用可能な枚葉式の抵抗加熱型CVD装置の概略断面図である。

【図2】本発明を適用可能な枚葉式のランプ加熱型CVD装置の概略断面図である。

【図3】本発明を適用可能なバッチ式CVD装置の概略断面図である。

【図4】本発明を適用可能なマルチチャンバ方式の真空処理装置の概略平面図である。

【図5】図4に示す真空処理装置の概略斜視図である。

the for example etching equipment and ashing equipment and sputtering equipment or other cleaning are done even, it can apply. In addition, being in above-mentioned Working Example, you explained the vacuum processor for example, but it can apply the invention to also processor of the ambient pressure properly.

[0111] In addition, there being an above-mentioned Working Example, you explained concerning cleaning of titanium or titanium nitride film, film which is a cleaning object is not limited in this. As for example 1st cleaning method, vapor pressure of chloride which is by-product which is formed after cleaning, it is possible to apply comparison with the vapor pressure of fluoride vis-a-vis high metal or its compound. In addition, as for 2nd cleaning method, fluoride which is a by-product which is formed after cleaning reacts with alcohols, it is possible to apply to alkoxide where vapor pressure is high vis-a-vis convertible metal or its compound.

#### [0112]

[Effects of the Invention] As above explained, because cleaning which at least includes trichloride nitrogen according to this invention, as cleaning gas for metal or its compound like the titanium and titanium nitride, is used, nitride forms at time of cleaning as reaction product. Because as for this nitride, by comparison with fluoride which is a reaction product when it treats titanium and titanium nitride with cleaning gas of the fluorine, its boiling point is low, it is removable without vaporization. It is done easily, accumulating inside treatment chamber.

[0113] Furthermore in this invention we depend, cleaning gas for metal or its compound like titanium and titanium nitride doing. At least fluoride, for example three fluoride salt element ( $\text{ClF}_3$ ) are using cleaning gas which includes the nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ ). For result, boiling point it is high as by-product, when fluoride for example tetrafluoride titanium ( $\text{TiF}_4$ ) forms, because fluoride is possible by introducing alcohols and the for example isopropyl alcohol into aforementioned treatment chamber as post-treatment convert to the alkoxide where vapor pressure is high, vaporization does easily, exhaust it is possible outside treatment chamber to

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] This invention it is a conceptual cross section diagram of resistance heating type CVD equipment of applicable sheet-fed

[Figure 2] This invention it is a conceptual cross section diagram of lamp-heated type CVD equipment of applicable sheet-fed type.

[Figure 3] This invention it is a conceptual cross section diagram of applicable batch type CVD equipment.

[Figure 4] This invention it is an outline top view of vacuum processor of applicable multi chamber system.

[Figure 5] It is an outline oblique view of vacuum treatment apparatus.

which is shown in Figure 4.

## 【符号の説明】

W 被処理体

v ガス切換弁

1 CVD装置

2 処理室

6 シャワーヘッド

7 ガス供給管

8 処理ガス源

9 クリーニングガス源

10 流量制御器

## [Explanation of Reference Signs in Drawings]

W body being treated

V gas changeover valve

1 CVD equipment

2 treatment chamber

6 shower head

7 gas supply tube

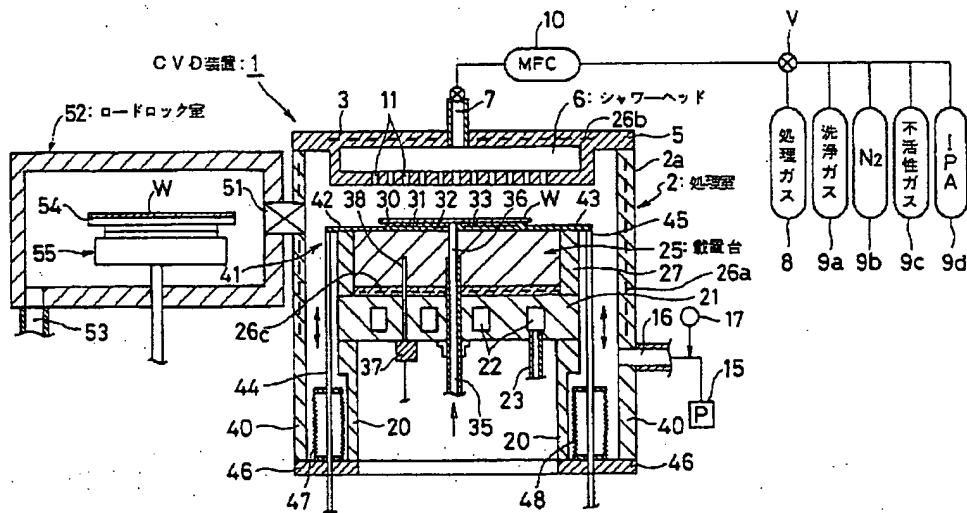
8 processed gas source

9 cleaning gas source

10 flow controller

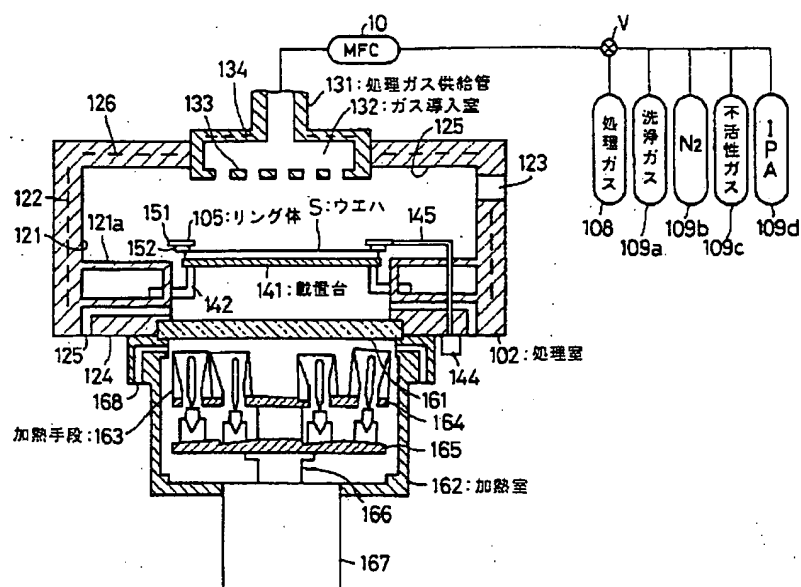
【図1】

[Figure 1]



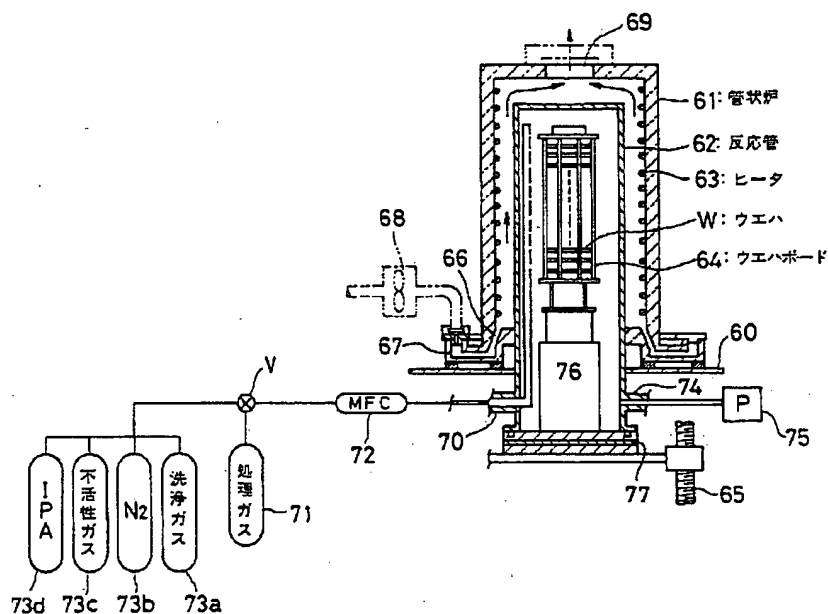
【図 2】

[Figure 2]



【図 3】

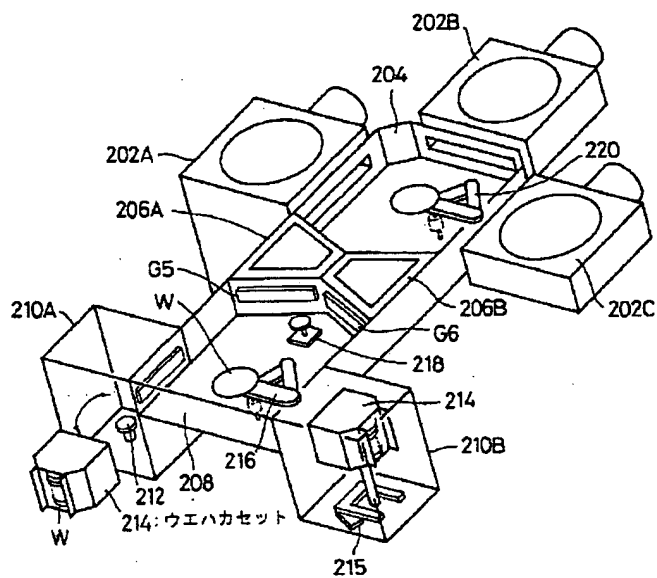
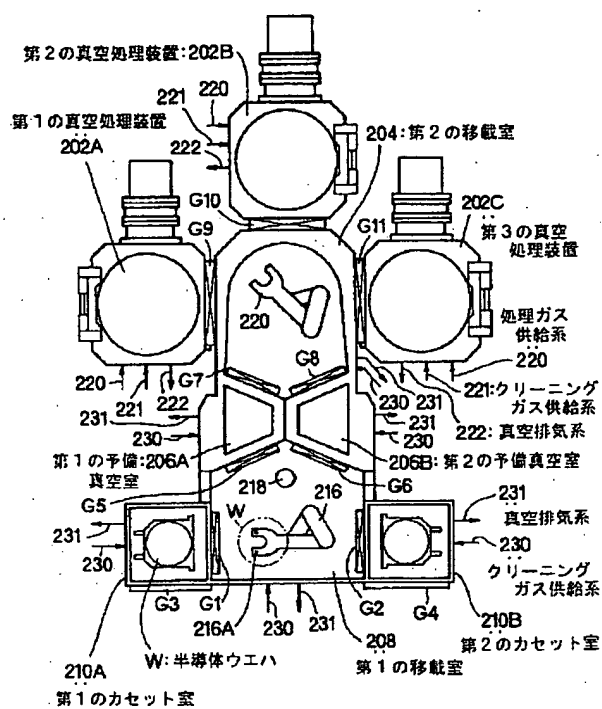
[Figure 3]





【図4】

[Figure 4]



【図5】

[Figure 5]

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**